



Solange Maria da Cruz Bertino Marques

Licenciada em Ciências da Engenharia Química e Bioquímica

Estudo de variáveis que influenciam a libertação de Cr(VI) na hidratação do cimento

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em
Engenharia Química e Bioquímica

Orientador: David Heitor Neves Alves Portugal,
Engenheiro, LQLO Secil, Outão

Co-orientador: Mário Fernando José Eusébio,
Professor Auxiliar, FCT UNL



FACULDADE DE
CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
UNIVERSIDADE NOVA DE LISBOA

Março 2017

Estudo de variáveis que influenciam a libertação de Cr(VI) na hidratação do cimento.

Copyright ©Solange Maria da Cruz Bertino Marques, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade Nova de Lisboa.

A Faculdade de Ciências e Tecnologia e a Universidade Nova de Lisboa têm o direito, perpétuo e sem limites geográficos, de arquivar e publicar esta dissertação através de exemplares impressos reproduzidos em papel ou de forma digital, ou por qualquer outro meio conhecido ou que venha a ser inventado, e de a divulgar através de repositórios científicos e de admitir a sua cópia e distribuição com objetivos educacionais ou de investigação, não comerciais, desde que seja dado crédito ao autor e editor.

“Não mudamos com a idade na estrutura do que somos. Apenas, como na música, somo-lo noutro tom.”

Vergílio Ferreira

Agradecimentos

A elaboração da presente dissertação não teria chegado a bom porto sem o apoio, a motivação e intervenção direta ou indireta de todos os que me acompanharam durante esta etapa. À Secil – Companhia de Cal e Cimento, S.A. agradeço a oportunidade de desenvolver a dissertação nas suas instalações.

Agradeço a boa vontade, a disponibilidade, a paciência e a orientação do Engenheiro David Portugal por me ter acompanhado neste período. Ao Engenheiro Pedro Gago agradeço igualmente a sua boa vontade, disponibilidade, as sugestões feitas e a possibilidade de desenvolver este trabalho no LQLO. À Engenheira Bernardina Pós de Mina agradeço a sua amabilidade em me ter recebido no Laboratório da Maceira.

A toda a equipa do LQLO agradeço a boa disposição e a aprendizagem durante a minha estadia. O meu agradecimento à Elisabete Paias pelo carinho e paciência em dias mais difíceis, agradeço a disponibilidade e boa vontade da Joana Barafusta, à Mara Martins e à Inês Casaca agradeço o seu sentido prático, à Catarina Ferreira e à Andreia Miguel agradeço igualmente a sua boa disposição e os conhecimentos que me transmitiram e ao Sr. Sérgio Rosado, ao Sr. Carlos Inácio, ao Sr. Manuel Serra, ao Bernardo Oliveira agradeço a ajuda no trabalho mais pesado.

Ao Professor Mário Eusébio agradeço todo o acompanhamento e disponibilidade, as sugestões e correções e também a possibilidade de desenvolver este trabalho com a empresa. Agradeço também à FCT-UNL a possibilidade de desenvolver a dissertação em parceria com a empresa e por estabelecer protocolos empresariais.

Gostaria de agradecer a toda a minha família e em especial à Mãe Clara as palavras de conforto, a motivação, a paciência, o carinho e o colinho de sempre, ao Pai Jorge agradeço a boa disposição, a paciência e a compreensão, ao Avô Bertino agradeço as suas leituras e à Avó Cândida o apoio.

Agradeço ainda a todos os amigos que me acompanharam ao longo destes anos, que me ajudaram e motivaram. Em especial à Diana Lopes pela amizade, as horas de trabalho e de estudo até aqui e todas as sugestões durante esta etapa. À Diana Alves agradeço a amizade e a motivação. À Darlene Parreira e ao Ricardo Francisco, obrigada pela amizade de sempre. À Ana Maria Ventura, à Daniela Gaspar e à Marisa Castro agradeço estes últimos anos de trabalho e boa disposição.

A todos o meu sincero muito obrigada.

RESUMO

Na produção de cimento as matérias primas, os combustíveis, adições menores e condições de queima influenciam a concentração de crómio no produto final. Este metal pesado dá entrada no processo sob a forma trivalente, oxidada e a forma oxidada hexavalente representa uma preocupação para a indústria. A diretiva 2003/53/EC10 veio regular a concentração de crómio (VI) solúvel em água, limitando a concentração máxima de crómio hexavalente a 2 ppm no cimento e em todos os derivados.

O objetivo desta dissertação consiste no estudo das variáveis que influenciam a libertação de crómio (VI) na hidratação do cimento, incluindo a verificação e validação parcial do método de determinação, desenvolvido na fábrica de cimento Secil no Outão.

Na sequência do estudo efetuado foi desenvolvido um método expedito para determinar a concentração de crómio no cimento. A aplicação do método de digestão alcalina para determinação de crómio hexavalente em matérias-primas e aditivos não se mostrou adequado. Já os estudos feitos a CDR através de ICP mostram a presença de crómio total nestes combustíveis, embora a existência de crómio total possa não levar ao aparecimento de crómio (VI).

O estudo das misturas laboratoriais de gesso com clínquer comprovaram parcialmente o aumento do teor em crómio (VI) com o aumento do teor de sulfato. Por outro lado, o estudo da influência da fase mineralógica C_3A do clínquer na libertação do Cr (VI) durante a hidratação do cimento indicia que os restantes constituintes também contribuem para esta reação.

O efeito de diluição nos estudos de adição de filler ao cimento revelou a diminuição da concentração Cr (VI) solúvel.

Os estudos das variáveis que influenciam a libertação de Cr(VI) mostraram que não existe relação direta entre a presença de crómio total e a concentração de Cr (VI) libertada.

Os estudos de adição de redutor mostraram que este é eficiente.

Palavras-chave: cimento; clínquer; crómio; C_3A ; gesso; crómio hexavalente; redutor.

ABSTRACT

In cement production, the raw materials, fuels, minor additions and burning conditions influence the concentration of chromium in the final product. This heavy metal gives rise to the process in trivalent form, oxidizes and hexavalent form represents a concern for the industry. Directive 2003/53 / EC10 regulates the concentration of water soluble chromium (VI), limiting the maximum concentration of hexavalent chromium to 2 ppm in the cement and its derivatives.

The objective of this dissertation is the study of the variables that influence the release of chromium (VI) in the cement hydration, including verification and partial validation of the determination method, developed at the Secil cement plant in Outão.

Following the study, an expeditious method was developed to determine the concentration of chromium in the cement. The application of the alkaline digestion method for determination of hexavalent chromium in raw materials and additives was not adequate. However, the studies made to CDR through ICP show the presence of total chromium in these fuels, although the existence of total chromium may not lead to the appearance of chromium (VI).

The study of the laboratorial mixtures of gypsum and clinker proved the increase of the chromium (VI) content with the increase of the sulphate content. On the other hand, the study of the influence of the mineral phase C_3A of the clinker on the release of Cr (VI) during the hydration of the cement, indicates that the other constituents also contribute to this reaction.

The dilution effect in the cement filler addition studies revealed a decrease in the soluble Cr (VI) concentration.

The studies of the variables that influence the release of Cr (VI) showed that there is no direct relationship between the presence of total chromium and the concentration of Cr (VI) released.

The reducer addition studies showed its efficiency.

Keywords: cement; clinker; chromium; C_3A ; gypsum; hexavalente chromium; reducer.

ÍNDICE

Resumo	IX
Abstract	XI
Acrónimos	XXIII
Siglas	XXIV
1 Enquadramento e Motivação	1
2 Introdução	5
2.1 Secil-Outão	5
2.2 Processo de fabrico	6
2.2.1 Matérias-primas – Extração e Preparação	6
2.2.2 Moagem de Cru	8
2.2.3 Cozedura - Clinquerização	8
2.2.4 Moagem e Expedição	9
2.3 Clínquer e Cimento Portland	10
2.3.1 Clínquer	10
2.3.2 Cimento Portland	11
2.3.3 Cimento e os metais pesados	14
2.4 Crómio	15
2.4.1 Métodos de determinação	16
2.4.2 Crómio, matérias-primas e corretores de composição	18
2.4.3 Crómio e os combustíveis	20
2.4.4 Crómio e o Forno	22
2.4.5 Crómio e o Clínquer	23
2.4.6 Crómio, constituintes principais, secundários e aditivos	29
2.4.7 Crómio e a Moagem	30
2.4.8 Crómio e o Cimento	31
2.4.9 Redução de cromatos – Cr(VI)	37
3 Materiais e Métodos	43
3.1 Materiais	43
3.1.1 Preparação de clínquer	43
3.1.2 Preparação de misturas de gesso e filler	43
3.2 Método de análise de Cimento - Determinação do teor de crómio (VI) solúvel no cimento (EN 196-10 e IT L 04 44 03)	44
3.2.1 Reagentes	45
3.2.2 Equipamento	45
3.2.3 Preparação da amostra	46
3.2.4 Extração	47
3.2.5 Filtração	47

3.2.6	Branco	48
3.2.7	Curva de calibração e Determinação de Cr(VI)	49
3.2.8	Cálculos e Expressão de resultados	50
3.3	Método Expedito de análise de Cimento - Determinação do teor de crómio (VI) solúvel no cimento (IT L 04 44 03 - ANEXO A)	51
3.3.1	Preparação da mistura de cimento	51
3.3.2	Filtração	52
3.3.3	Curva de calibração e Determinação de Cr(VI)	52
3.3.4	Cálculos e expressão de resultados	53
3.4	Análise de Crómio Hexavalente Solúvel por Espectrometria de Absorção Atômica	53
3.4.1	Determinação do resíduo de peneiração com classificador <i>Alpine</i> (IT L 04 15 02)	54
3.5	Perda ao fogo 950°C (PF) (IT L 04 25 03 – método acreditado pela NP EN 196-2)	55
3.6	Determinação do teor em sulfatos (SO ₃) no cimento, método gravimétrico (IT L 04 33 03 – Método acreditado)	55
3.7	Análise Elementar: Carbono e Enxofre (ou sob a forma de CO ₂ e SO ₃) (IT L 04 45 03 – Método acreditado)	55
3.8	Método 3060A – Digestão Alcalina para Crómio hexavalente	56
3.9	Distribuição granulométrica – Malvern	56
3.10	Determinação quantitativa de fases mineralógicas por difração raio-x, método Reitveld (IT L 04 73 05)	57
3.11	Fluorescência Raio-X (FRX)	58
3.12	ICP	58
4	Resultados e Discussão	59
4.1	Validação parcial do método normalizado EN 196-10 – Determinação de crómio hexavalente solúvel em água no cimento	59
4.2	Método Expedito	66
4.3	Determinação de crómio hexavalente segundo o método de digestão alcalina	67
4.4	Fatores que influenciam a concentração e libertação de crómio hexavalente solúvel no cimento.	68
4.5	Estudo da influência da adição de gesso em dois clínqueres com diferentes composições.	71
4.6	Estudo da variação da concentração de crómio hexavalente solúvel em função da percentagem de C ₃ A em diferentes clínqueres puros e com ---% de gesso.	78
4.7	Estudo da influência da adição de <i>filler</i> na concentração de crómio hexavalente solúvel em cimentos do tipo I.	82
4.8	Divergências na metodologia aplicada na extração de crómio hexavalente comum aos métodos de determinação por absorção atômica e espectrofotómetro.	88

4.9	Estudo do comportamento da concentração de Cr(VI) mediante a adição de agente redutor REDUTIS 50 ao clínquer B e a misturas deste clínquer com diferentes percentagens de gesso.....	91
4.10	Determinação da concentração de crómio total em combustíveis derivados de resíduos.....	94
5	Conclusões	95
6	Bibliografia	99
	ANEXOS	103
A.	Validação do método EN 196-10 –Determinação de Cr(VI) solúvel no cimento	105
B.	Método Expedito.....	107
C.	Estudo da influência da adição de gesso em dois clínqueres com diferentes composições.	109
D.	Clinqueres com diferentes percentagens de C3A e misturas com 10% de gesso...	127
E.	Cimentos do tipo I e respetivas misturas com Filler.....	139
F.	Determinação da concentração de crómio total em combustíveis derivados de resíduos	145

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1 – Diagrama de fabrico de cimento [26].	7
Figura 2.2 – Composição dos 27 tipos de cimento correntes [27]	12
Figura 2.3 – Métodos analíticos para a determinação de crómio de acordo com a técnica de deteção utilizada (adaptado de [32]).	17
Figura 2.4 – Concentração de crómio total e hexavalente determinada com recurso à lixiviação com água destilada [39].	25
Figura 2.5 – Concentração de crómio total e hexavalente determinada com recurso à lixiviação com chuva ácida sintética [39].	26
Figura 2.6 – Concentração de crómio total e hexavalente determinada com recurso à lixiviação com solução de ácido acético (TCLP) [39].	26
Figura 2.7 – Cr(VI) lixiviado da amostra cimento em função da percentagem de gesso [47]	34
Figura 2.8 – Variação da concentração de Cr(VI) mediante a adição de diferentes tipos de redutor no cimento I 42,5 R (adaptado de [12]).	39
Figura 3.1 – Moinho com bolas de grande diâmetro no seu interior.	43
Figura 3.2 – Misturador	44
Figura 3.3 – Esquema do sistema de filtração (IT L 04 44 03)	46
Figura 3.4 – Misturador e sacos de areia normalizada.	47
Figura 3.5 – Material de filtração.	48
Figura 3.6 – Solução indicador, medidor de pH, tubos de ensaio com filtrado da argamassa, branco, balões de determinação de Cr(VI) e solução 1M ácido clorídrico (da esquerda para a direita).	50
Figura 3.7 – Espectrofotómetro e células de quartzo.	50
Figura 3.8 – Sistema de filtração aplicado no método expedito.	52
Figura 3.9 – Software e Equipamento de absorção atómica.	53
Figura 3.10 – Equipamento de peneiração Alpine e peneiro de 45 µm (esquerda); Exemplo da pesagem de um resíduo da moagem do clínquer A (direita).	54
Figura 3.11 – Equipamento para análise elementar carbono e enxofre, Leco CS200 e respetivos cadinhos para inserção no pistão.	56
Figura 3.12 – Prensa.	57
Figura 3.13 - Pastilha prensada do material pretendido.	57
Figura 3.14 - Curva de calibração do método ICP	58
Figura 4.1 - Concentração de Cr(VI) na amostra CEM II/B-L 32,5 N.	64
Figura 4.2 –Padrão de calibração com concentração intermédia.	65
Figura 4.3 – Correlação entre o método expedito e o método normalizado EN 196-10.	66
Figura 4.4 – Diagrama de Ishikawa.	69
Figura 4.5 – Concentração de Cr(VI) em ppm no clínquer A, clínquer B e respetivas misturas com diferentes percentagens de gesso, segundo o método EN 196-10.	76
Figura 4.6 – Concentração de Cr Total e Cr(VI) em ppm no clínquer A, clínquer B e respetivas misturas de diferentes percentagens de gesso.	76

Figura 4.7 – Variação da concentração de Cr(VI) em função da percentagem de aluminato tricálcico nos clínqueres A, B, C, D, E, F e G e nas misturas com ---% gesso.	81
Figura 4.8 – Concentração de Cr(VI) e Cr total em ppm nos clínqueres A, B, C, D, E, F e G e respectivas misturas com ---% de gesso.	82
Figura 4.9 – Concentração de Cr(VI) (ppm) em função da percentagem de calcário adicionado aos três cimentos do tipo I.	88
Figura 4.10 – Comportamento do agente redutor REDUTIS 50 quando adicionado a clínquer B moído.	91
Figura 4.11 – Variação da concertação de crómio hexavalente em função da massa de agente redutor dissolvida na água da amassadura de clínquer B.	93
Figura 4.12 – Comportamento da concentração de Cr(VI) nas misturas de clínquer B puro e misturado com gesso, na presença e ausência de Redutis 50 na água da argamassa.	93
Figura C.1 – Representação das fases mineralógicas do gesso.	110
Figura C.2 – Representação das fases mineralógicas do clínquer A.	110
Figura C.3 – Representação das fases mineralógicas da mistura da clínquer A com ---% de gesso.	111
Figura C.4 – Representação das fases mineralógicas da mistura da clínquer A com ---% de gesso.	111
Figura C.5 – Representação das fases mineralógicas da mistura da clínquer A com ---% de gesso.	112
Figura C.6 – Representação das fases mineralógicas da mistura da clínquer A com ---% de gesso.	112
Figura C.7 – Representação das fases mineralógicas do clínquer B.	113
Figura C.8 – Representação das fases mineralógicas da mistura da clínquer B com ---% de gesso.	113
Figura C.9 – Representação das fases mineralógicas da mistura da clínquer B com ---% de gesso.	114
Figura C.10 – Representação das fases mineralógicas da mistura da clínquer B com ---% de gesso.	114
Figura C.11 – Representação das fases mineralógicas da mistura da clínquer B com ---% de gesso.	115
Figura C.12 – Distribuição granulométrica de clínquer A.	123
Figura C.13 – Distribuição granulométrica da mistura de clínquer A com ---% de gesso.	123
Figura C.14 – Distribuição granulométrica da mistura de clínquer A com ---% de gesso.	123
Figura C.15 – Distribuição granulométrica da mistura de clínquer A com ---% de gesso.	123
Figura C.16 – Distribuição granulométrica da mistura de clínquer A com ---% de gesso.	124
Figura C.17 – Distribuição granulométrica da mistura de clínquer B.	124
Figura C.18 – Distribuição granulométrica da mistura de clínquer B com ---% de gesso.	124
Figura C.19 – Distribuição granulométrica da mistura de clínquer B com ---% de gesso.	124
Figura C.20 – Distribuição granulométrica da mistura de clínquer B com ---% de gesso.	125

Figura C.21 – Distribuição granulométrica da mistura de clínquer B com ---% de gesso.....	125
Figura D.1 – Representação das fases mineralógicas do clínquer A.	131
Figura D.2 – Representação das fases mineralógicas da mistura da clínquer A com ---% de gesso.....	131
Figura D.3 – Representação das fases mineralógicas do clínquer B.	132
Figura D.4 – Representação das fases mineralógicas do clínquer com ---% de gesso.....	132
Figura D.5 – Representação das fases mineralógicas da mistura da clínquer C	133
Figura D.6 – Representação das fases mineralógicas da mistura da clínquer C com ---% de gesso.....	133
Figura D.7 – Representação das fases mineralógicas do clínquer D.	134
Figura D.8 – Representação das fases mineralógicas da mistura da clínquer D com ---% de gesso.....	134
Figura D.9 – Representação das fases mineralógicas do clínquer E.	135
Figura D.10 – Representação das fases mineralógicas da mistura da clínquer E com ---% de gesso.....	135
Figura D.11 – Representação das fases mineralógicas do clínquer F.....	136
Figura D.12 – Representação das fases mineralógicas da mistura da clínquer F com ---% de gesso.....	136
Figura D.13 – Representação das fases mineralógicas do clínquer G.	137
Figura D.14 – Representação das fases mineralógicas da mistura da clínquer G com ---% de gesso.....	137

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 2.1 – Concentração média de crómio total em matérias-primas primárias e secundárias (adaptado de [34])	19
Tabela 2.2 – Concentrações de crómio total e crómio hexavalente de seis amostras de calcário (adaptado de [35]).	20
Tabela 2.3 – Concentração crómio total nos combustíveis (adaptado de [34])	21
Tabela 2.4 – Distribuição de crómio total nas fases minerais do clínquer [34].	23
Tabela 2.5 – Distribuição de crómio total entre fases de clínquer ([34]).	24
Tabela 2.6 – Conteúdo de crómio por fase de clínquer (%mássica) (adaptado de [29]).	24
Tabela 2.7 – Composição de fases em clínquer de cimento Portland (adaptado de [29]).	25
Tabela 2.8 – Concentrações de crómio total e crómio hexavalente de seis amostras de clínquer (adaptado de [35]).	27
Tabela 2.9 – Crómio hexavalente em clínqueres de diferentes países (adaptado de [45]).	27
Tabela 2.10 – Composição mineralógica de clínquer via DRX [36].	28
Tabela 2.11 – Concentração de Cr(VI) presente na mistura de clínquer com gesso (adaptado de [36]).	29
Tabela 2.12 – Concentrações de crómio total e crómio hexavalente no gesso (adaptado de [35]).	30
Tabela 2.13 – Resultados de Cr(VI) obtidos segundo EN 196-10 para clínqueres de diferentes países e cimentos produzidos a partir destes (adaptado de [45]).	32
Tabela 2.14 – Composição química e mineralógica do clínquer A estudado pela referência [45].	32
Tabela 2.15 –Concentração de crómio total e hexavalente em 94 amostras de cimento (adaptado de [34]).	33
Tabela 2.16 – Concentração de Cr Total e Cr(VI) em cimentos de diferentes países (adaptado de [34]).	33
Tabela 2.17 – Caracterização de clínquer (adaptado de [47]).	34
Tabela 2.18 – Caracterização de cimentos produzidos na fábrica Denizli, na Turquia (adaptado de [12]).	35
Tabela 2.19 – Resumo dos resultados obtidos com recurso a métodos de digestão diferentes (adaptado de [12]).	35
Tabela 2.20 – Composição química dos cimentos estudados por [4].	36
Tabela 2.21 – Concentração de crómio total, hexavalente lixiviado e o rácio entre estes [4].	36
Tabela 2.22 – Resultados da redução de crómio hexavalente mediante a adição de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (adaptado de [15]).	39
Tabela 2.23 – Concentração de crómio hexavalente nas misturas de clínquer com sulfato ferroso heptahidratado adicionado sob a forma de solução aquosa (adaptado de [36]).	40
Tabela 2.24 – Relação entre o tamanho das partículas de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ e a concentração de Cr(VI) (adaptado de [36]).	40
Tabela 2.25 – Exemplos de ensaios industriais com redutores da família M.A.P.E/Cr (adaptado de [37]).	41

Tabela 2.26 – Resultados da redução de crómio hexavalente mediante a adição de ácido antimónio (adaptado de [15]).	42
Tabela 3.1 – Quantidade de reagentes necessária para o método normalizado.	51
Tabela 3.2 – Diferenças entre volumes e massa utilizados no método expedito.	53
Tabela 4.1 – Curvas de calibração mensais.	61
Tabela 4.2 – Cr(VI) (ppm) calculado através das diferentes curvas de calibração.	62
Tabela 4.3 – Resultados para determinação do limite de quantificação.	62
Tabela 4.4 – Resultados para o estudo da repetibilidade.	63
Tabela 4.5 – Concentração de Cr(VI) segundo o método de digestão alcalina e o método normalizado EN 196-10.	67
Tabela 4.6 – Análise elementar carbono e enxofre do gesso.	72
Tabela 4.7 – Caracterização DRX do gesso.	72
Tabela 4.8 – Caracterização DRX do clínquer A e das misturas de diferentes percentagens de gesso.	73
Tabela 4.9 – Caracterização DRX do clínquer B e das misturas de diferentes percentagens de gesso.	74
Tabela 4.10 – Análise elementar carbono e enxofre do clínquer A e respetivas misturas.	75
Tabela 4.11 – Análise elementar carbono e enxofre do clínquer B e respetivas misturas.	75
Tabela 4.12 – Razão entre Cr (VI) e Cr Total nos clínqueres A e B.	78
Tabela 4.13 – Percentagens de C3A presentes nos clínqueres A, B, C, D, E, F e G e respetivas misturas, quantificadas via DRX.	79
Tabela 4.14 – Análise elementar carbono-enxofre de clínqueres e misturas com ---% gesso.	80
Tabela 4.15 – Resumo das concentrações de Cr(VI), Cr Total, razão entre concentrações e dos teores de C3A das --- amostras de clínquer.	80
Tabela 4.16 – Resultados da análise C/S de CEM I 52,5 R (A) e respetivas misturas com diferentes percentagens de filler.	84
Tabela 4.17 – Caracterização mineralógica via DRX das misturas de filler e CEM I 52,5 R (A).	84
Tabela 4.18 – Resultados da análise elementar C/S do CEM I 52,5 R (B) e respetivas misturas com diferentes percentagens de filler.	85
Tabela 4.19 – Caracterização mineralógicas via DRX de misturas de filler e CEM I 52,5 R (B).	86
Tabela 4.20 – Resultados da análise elementar carbono-enxofre de CEM I 42,5 R e respetivas misturas com diferentes percentagens de filler.	86
Tabela 4.21 – Caracterização DRX de misturas de filler e CEM I 42,5 R.	87
Tabela 4.22 – Concentração de Cr(VI) das misturas de CEM I 42,5 R com filler determinada por espectrofotometria e absorção atómica.	89
Tabela 4.23 – Concentração de Cr(VI) das misturas de CEM I 52,5 R (B) com filler determinada por espectrofotometria e absorção atómica.	90

Tabela 4.24 – Concentração de Cr(VI) resultantes da dissolução de diferentes massas de agente redutor na água da amassadura do clínquer B.	92
Tabela 4.25 – Concentrações de Cr Total nas amostras médias mensais de CDR, determinadas via FRX e ICP	94
Tabela A.1 – Resultados da determinação de Cr(VI) da amostra CEM II/B-L 32,5 N em datas diferentes.....	105
Tabela A.2 - Resultados da determinação de Cr(VI) do padrão de concentração intermédia em datas diferentes.	105
Tabela B.1 – Resultados obtidos na determinação de Cr(VI) segundo o método normalizado e o método expedito utilizados para obtenção da correlação.	107
Tabela B.2 – Resultados de Concentrações de Cr(VI) solúvel em amostras de cimento pontuais e respetivas concentrações calculadas através da equação de correlação.	108
Tabela C.1 – Caracterização FRX de clínquer A e das respetivas misturas com diferentes percentagens de gesso.	109
Tabela C.2 – Caracterização FRX do clínquer B e das respetivas misturas com diferentes percentagens de gesso.	109
Tabela C.3 – Resultados de perda ao fogo a 950°C de clínquer A e misturas de clínquer A com ---%, ---%, ---% e ---% de gesso.....	116
Tabela C.4 – Resultados de perda ao fogo a 950°C de clínquer B e misturas de clínquer B com ---%, ---%, ---% e ---% de gesso.....	116
Tabela C.5 – Determinação de Cr(VI) solúvel no clínquer A e nas suas misturas.	117
Tabela C.6 – Determinação de Cr(VI) solúvel no clínquer B e nas suas misturas.	117
Tabela C.7 – Análise FRX de elementos minoritários gesso.	118
Tabela C.8 – Análise FRX de elementos minoritários no clínquer A e nas respetivas misturas.	119
Tabela C.9 – Análise FRX de elementos minoritários no clínquer B e nas respetivas misturas.	120
Tabela C.10 – Quantificação FRX de elementos maioritários do clínquer A e das misturas com - --%, ---%, ---% e ---% de gesso.....	121
Tabela C.11 – Quantificação FRX de elementos maioritários do clínquer B e das misturas com - --%, ---%, ---% e ---% de gesso.....	122
Tabela D.1 – Caracterização mineralógica dos clínqueres A, B, C, D, E, F e G e respetivas misturas com 10% de gesso, via DRX.	129
Tabela E.1 – Análise ao teor em óxidos da amostra de filler via fluorescência raio-x (FRX)...	139
Tabela E.2 – Perda ao fogo a 950°C do CEM I 52,5 R (A) e respetivas misturas com filler....	139
Tabela E.3 – Concentrações de Cr(VI) solúvel determinadas segundo o método EN 196-10 aplicado ao cimento CEM I 52,5 R (A).	140
Tabela E.4 – Concentrações de Cr(VI) solúvel no CEM I 52,5 R (B).....	140
Tabela E.5 – Concentrações de Cr(VI) solúvel no CEM I 42,5 R.	140

Tabela E.6 – Análise FRX de elementos minoritários no CEM I 52,5 R (A) e respectivas misturas.....	141
Tabela E.7 – Análise FRX de elementos minoritários no CEM I 52,5 R (B) e respectivas misturas.....	142
Tabela E.8 – Análise FRX de elementos minoritários no CEM I 42,5 R e respectivas misturas.....	143
Tabela F.1 – Concentração Cr total em CDR via FRX e IPC.....	145

ACRÓNIMOS

ATIC – Associação Técnica da Indústria de Cimento
ATILH – *Association Technique de l'Industrie des Liants Hydrauliques*
CEM I – Cimento Portland;
CEM II – Cimento Portland de calcário;
CEM III – Cimento de alto-forno;
CEM IV – Cimento pozolânico;

FÓRMULAS QUÍMICAS

Ácido Clorídrico – HCl
Ácido Nítrico – HNO₃
Ácido Antimónio – H₃SbO₃
Alumina – Al₂O₃
Anidrite – CaSO₄ - sulfato de cálcio anidro
Arcanite – K₂SO₄
Bassanite – CaSO₄. 1/2H₂O; 2CaSO₄. H₂O - sulfato de cálcio hemihidratado
Calcário, Carbonato de Cálcio – CaCO₃
Carbonato de Sódio – Na₃CO₃
Caulinite – Si₂Al₂O₅(OH)₄;
Dióxido de Carbono – CO₂
Chlorite – (Mg,Fe)₃(Si,Al)₄O₁₀(OH)₂.(Mg,Fe)₃(OH)₆;
Dolomite – CaMg(CO₃)₂;
Dicromato – Cr₂O₇²⁻
Dicromato de potássio – K₂Cr₂O₇;
Etringite – trissulfoaluminato de cálcio hidratado - 3CaO·Al₂O₃·3CaSO₄·32H₂O,
Filler – Calcário finamente moído;
Gesso – CaSO₄. 2H₂O - sulfato de cálcio dihidratado
Hidróxido de crómio(III) – Cr(OH)₃
Hidróxido de ferro(II) – Fe(OH)₂
Moscovite – KAl₂(Si₃Al)O₁₀(OH,F)₂;
Óxido de cálcio – CaO
Óxido de crómio – Cr₂O₃
Óxido de ferro - Fe₂O₃
Óxido de potássio – K₂O
Óxido de sódio – Na₂O
Periclase – MgO;
Quartzo – SiO₂.
Portlandite – hidróxido de cálcio - CH, Ca(OH)₂
Sílica – SiO₂
Silicato de cálcio hidratado – C–H–S, 3CaO·2SiO₂·3H₂O₃
Sulfato ferroso – FeSO₄·nH₂O
Sulfato ferroso heptahidratado – FeSO₄·7H₂O
Trióxido de Enxofre – SO₃

SIGLAS

ABS – Absorvância
C₂S – Silicato bicálcico, belite
C₃S – Silicato tricálcico, alite
C₃A – Aluminato tricálcico
C₄AF – Ferro-aluminato tricálcico, celite
CDR – Combustível Derivado de Resíduos
CDP – Combustíveis Derivados de Pneus
C/S – Análise elementar do carbono e enxofre;
Cr – Crômio
Cr_T – Crômio Total
Cr(III) – Crômio Trivalente
Cr(VI) – Crômio Hexavalente
DRX – Difração Raio-X
ET-AAS - *Electrothermal Atomic Absorption Spectroscopy*
EIL – Ensaio Interlaboratorial
FAAS – *Flame Atomic Absorption Spectroscopy*
FRX – Fluorescência Raio-X
GF-AAS – *Graphite Furnace Atomic Absorption Spectroscopy*
GC – *Gas Chromatography*
HPLC - *High-Performance Liquid Chromatography*
IC – *Ionic Chromatography*
ICP – *Inductively Coupled Plasma*
ICP-AES – *Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectroscopy*
ITL – Instrução Laboratorial
LD – Limites de Detecção
LQ – Limite de Quantificação
LQLO – Laboratório de Qualidade do Outão
LSF – *Lime Saturation Factor*
MRC – Materiais de referência certificados
NP – Norma Portuguesa
PF_{950°C} – Perda ao fogo a 950°C
UE – União Europeia
TCLP – *Toxicity Characteristic Leaching Procedure*

SIMBOLOGIA

nm – nanometro
μm – micrómetro
μg/l – micrograma por litro
mg/l – miligrama por litro
g - grama
kg - quilograma
ml – mililitros
ppm – partes por milhão
°C – graus Celcius
M – Molar
m³ – metro cúbico

1 ENQUADRAMENTO E MOTIVAÇÃO

O cimento Portland é o ligante hidráulico mais comum no domínio da construção civil a nível mundial.

A procura de um material que permitisse a união coesa de pedras remonta a civilizações passadas que, ao longo dos séculos, foram aperfeiçoando as suas construções. Os Assírios e Babilónios usaram argila como material ligante, os Egípcios cal e gesso, seguindo-se as melhorias introduzidas pelos Romanos que da mistura de cal com cinza vulcânica denominada “pozolana” (cujo nome derivou da localização geográfica) resultou a melhoria da resistência do ligante à água doce e salgada. Avançando um pouco no tempo, entre outras tentativas para melhorar cada vez mais o material ligante, foi descoberto um cimento à base de pedra de calcário que quando adicionada uma determinada proporção de argila, endurecia mesmo que imerso em água [1,2].

Em 1830, o inglês Joseph Aspdin patenteou o processo de fabrico do ligante hidráulico, cujas proporções de calcário e argila se encontravam melhor definidas e que ao serem reduzidas a pó e calcinadas, resultavam numa mistura que carecia apenas de moagem final. Uma vez que a mistura resultante da moagem apresentava coloração e características semelhantes às rochas da ilha de Portland, o ligante foi denominado como cimento Portland. Mais tarde, Issac C. Johnson (sócio de Aspdin) estabeleceu cálculos para uma composição considerada correta na produção do ligante hidráulico e descreveu o controlo de todo o processo tendo em conta os aperfeiçoamentos dos fornos que resultaram do estudo do efeito da temperatura sobre a mistura, em 1844 [1].

Em Portugal, o ligante em causa era totalmente importado uma vez que até então não existiam fábricas para a sua produção, mas sim para produção de cal hidráulica e outros cimentos hidráulicos. Embora no século XIX a composição do cimento fosse pouco exata, a sua composição atualmente encontra-se bem definida sendo sujeito a condições complexas de produção e a um controlo rigoroso do processo [2,3].

Como o cimento é um material essencial na construção e engenharia civil, este afeta o meio ambiente, não apenas na sua produção mas também no seu consumo com impactos nefastos para a saúde pública [4]. Assim, o sector de produção de cimento tem revelado preocupação com o meio ambiente, especialmente no que respeita a redução de emissões de gases e poeiras durante a produção, tendo em consideração os efeitos sobre plantas e animais e a contaminação do meio envolvente, surgindo a preocupação de investigar a temática dos metais pesados [5,6].

Assim, a indústria cimenteira tem vindo a tomar medidas para a determinação e controlo da quantidade de elementos traço no cimento, especialmente os metais pesados, debatendo-se atualmente sobre a repercussão social deste problema no setor. Face a isto, os investigadores tem vindo a dividir-se em duas direções de pesquisa: descobrir qual a influência

da quantidade elevada de alguns metais pesados na produção, na hidratação do cimento e no desempenho das amassaduras ou em descobrir a influência de alguns metais na saúde pública [5].

Os metais pesados existem sob diferentes formas (cloretos, sulfatos, fluoretos entre outros) sendo alguns tóxicos, mutagénicos e carcinogénicos. Estes podem estar presentes em fontes naturais de matérias-primas, variando a sua concentração devido a fatores geológicos, podem ter origem em combustíveis fósseis ou alternativos (óleos, solventes, pneus, plásticos e lamas de estações de tratamento de águas residuais, entre outros) [7,8], podem ter origem em tijolos refratários instalados nas paredes do forno ou ainda derivar dos meios de moagem utilizados na moagem de matérias-primas e produtos finais [4].

São exemplo de metais mais voláteis o mercúrio (Hg) e/ou o chumbo (Pb) que vaporizam e precipitam nas poeiras e zonas mais frias do forno, sendo igualmente exemplo de metais menos voláteis o níquel (Ni) e/ou o cromo (Cr) que se incorporam no cimento [9,10].

O cromo (Cr) pertence ao grupo de 25 elementos mais difundidos na crosta terrestre e requer maior atenção pela União Europeia (UE), sendo as suas emissões/concentrações fortemente controladas e regulamentadas [11]. A presença deste elemento químico revelou-se evidente na produção de cimento, sendo considerado perigoso para a saúde pública aquando da exposição e/ou contacto com a sua forma oxidada - cromo hexavalente, Cr(VI). A forma oxidada caracteriza-se pela elevada solubilidade em água, pela sua toxicidade e mobilidade causando doenças dermatológicas como irritação, dermatite e eczemas em trabalhadores do sector e conferindo propriedades alcalinas, abrasivas e higroscópicas ao cimento. Por ser carcinogénico e mutagénico, o cromo hexavalente representa um problema quando lixiviado, dada a possibilidade de contaminação da água potável [12,13].

Com vista a diminuir o risco que este metal sob a forma oxidada hexavalente representa e dada a necessidade de reduzir a sua concentração no cimento, foi criada pelo parlamento europeu a diretiva 2003/53/EC onde se encontra legislada a venda de diferentes tipos de cimento. É imposto pela diretiva que a concentração de cromo hexavalente solúvel seja inferior a 2 mg/kg (2 ppm) na hidratação do cimento [14].

Caso a quantidade de metal seja superior ao limite, os produtores de cimento devem adicionar agentes redutores aos seus produtos, adição que afeta fortemente a economia da indústria cimenteira [15] e devem ainda indicar a validade no caso do agente redutor ter curta duração [12].

O método de determinação de cromo hexavalente é executado de acordo com a norma *EN 196-10 – Methods of testing cement – Part 10: Determination of the water-soluble chromium (VI) content of cement* e apesar de ser um método normativo, cabe a cada laboratório que o implemente verificar o cumprimento dos pressupostos existindo a necessidade de validação do mesmo.

A validação consiste em determinar a repetibilidade, a reprodutibilidade, uma gama de trabalho, trabalhar com brancos e determinar o limite de quantificação e a exatidão do método.

Atendendo ao limite imposto pela diretiva e às concentrações esporadicamente fora de especificação, a melhor compreensão da origem, dos fatores que influenciam a presença de crómio hexavalente no cimento e do método de determinação são objeto de estudo nesta dissertação.

2 INTRODUÇÃO

2.1 Secil-Outão

A Secil teve origem na Companhia de Cimentos de Portugal (fundada em 1904) que instalou a fábrica de cimento no Outão, em Setúbal.

Em 1918, as instalações e terrenos circundantes foram adquiridos pela Companhia Geral de Cal e Cimento e arrendados em 1925 à Sociedade de Empreendimentos Comerciais e Industriais, Lda., designação que deu origem ao nome SECIL. A fusão das duas sociedades, em 1930, com participações de firmas dinamarquesas deu lugar à sociedade com a atual designação: Secil- Companhia Geral de Cal e Cimento, S.A. Atendendo à necessidade de diferentes investimentos ao longo dos anos, a Semapa (uma *holding* cotada na bolsa portuguesa) detém a totalidade do capital social da Secil desde Maio de 2012, tendo como acionista maioritário Pedro Queiroz Pereira com fortes tradições no ramo industrial e financeiro [16].

A produção de cimento Portland referente ao grupo Secil tem vindo a ser assegurada pelas três fábricas do grupo: Secil-Outão, Maceira-Liz e Cibra-Pataias e internacionalmente em diferentes zonas do globo [16].

Na década de 70, a Secil era uma das principais empresas produtoras de cimento a nível nacional e com o seu maior complexo fabril situado no Outão [17]. A produção na fábrica do Vale da Rasca rondava as mil toneladas diárias de cimento e a unidade fabril contava com 6 fornos de laboração situada na foz do rio Sado (foros por via húmida).

A entrada em funcionamento do primeiro forno da via seca com comando centralizado e computadorizado veio dar resposta ao aumento da procura interna de cimento e à necessidade de redução de custos, em 1978, aumentando assim a capacidade do complexo para oitocentas mil toneladas por ano e seguindo-se a desativação do processo por via húmida, quatro anos depois. Presentemente a produção anual é de aproximadamente 2 000 000 toneladas de vários tipos de cimento [16,17].

A localização privilegiada da fábrica permite a expedição de diferentes tipos de cimento por via marítima (cais de embarque) e rodoviária (amplos espaços de estacionamento e movimentação) o que facilita o acesso às matérias-primas (pedreira) uma vez que se situa numa baía com jazidas de calcário [19].

Relativamente ao meio ambiente, a preocupação da empresa tem vindo a incidir no enquadramento geral da atividade fabril, sobretudo desde que foi criado o Parque Natural em 1976. Desde a década de 80 que a preocupação recai sobre o plano de recuperação paisagística das pedreiras minimizando o impacto ambiental e visual da pedreira da Serra da Arrábida, através da reflorestação dos patamares explorados essenciais ao funcionamento da

fábrica e ainda recompondo o ecossistema envolvente [20]. Esta preocupação proporcionou que a fábrica fosse certificada segundo a Norma ISO 14001 em Dezembro de 1998 [21].

Nas ultimas décadas, o aumento da eficiência energética da fábrica deveu-se ao decréscimo no consumo de combustíveis fósseis substituindo-os por combustíveis alternativos (biomassa animal ou vegetal, os pneus e combustível derivado de resíduos (CDR), por exemplo) [20].

No que respeita o processo produtivo e o controlo de qualidade, o Laboratório de Controlo de Qualidade e Processo do Outão (LQLO, sediado na fábrica do Outão desempenha atividades que abrangem diferentes vertentes, como a caracterização de cimentos e seus constituintes e a caracterização de combustíveis. O laboratório realiza ensaios acreditados prestando também serviços abrangidos nos requisitos regulamentares e normas, dentro das áreas da sua competência, a outras entidades que o solicitem [22].

2.2 Processo de fabrico

O processo de fabrico de cimento da fábrica Secil-Outão pode dividir-se nas seguintes etapas: extração e preparação das matérias-primas, clínquerização, moagem e expedição [23].

Na figura 2.1 esquematizam-se as etapas descritas nos subcapítulos seguintes.

2.2.1 Matérias-primas – Extração e Preparação

Da exploração de pedreiras resulta a extração das matérias-primas, matérias que devem conter na sua composição determinadas quantidades de cálcio, sílica, alumina e ferro, encontrando-se a pedreira da Secil-Outão dividida em duas zonas distintas: a pedreira do calcário e a pedreira da marga [24]. A exploração tem lugar a céu aberto, em patamares e a extração acontece com auxílio de material explosivo, inserido no solo através de orifícios [23].

De um modo geral, para produzir cimento é necessária uma mistura de calcário, marga e argila à qual se adicionam materiais de correção como por exemplo areia e minério de ferro. O calcário tem na sua composição maioritariamente carbonato de cálcio, CaCO_3 , e a argila silicatos hidratados de alumínio e ferro, resultantes da decomposição de feldspatos [25]. A marga de composição entre 35 a 60% de argila é considerada um tipo de calcário.

Uma vez extraído o material, este apresenta dimensões que podem chegar a 1m^3 e carece de redução de tamanho, através do britador de martelos, até se obter uma granulometria adequada para as fases seguintes do processo. O armazenamento em silos do produto resultante da britagem deve garantir que o trabalho em regime contínuo está assegurado, evitando perdas/paragens de produção. O transporte da pedreira para a fábrica é feito através de cintas transportadoras de borracha [23].

A armazenagem das matérias-primas pode ser interpretada como uma pré-homogeneização. No hangar da marga existe uma máquina de extração composta por um

pena cujo corte transversal que provoca a queda e a mistura dos materiais das várias camadas, homogeneizando-os parcialmente [23]. O calcário é armazenado em silo.

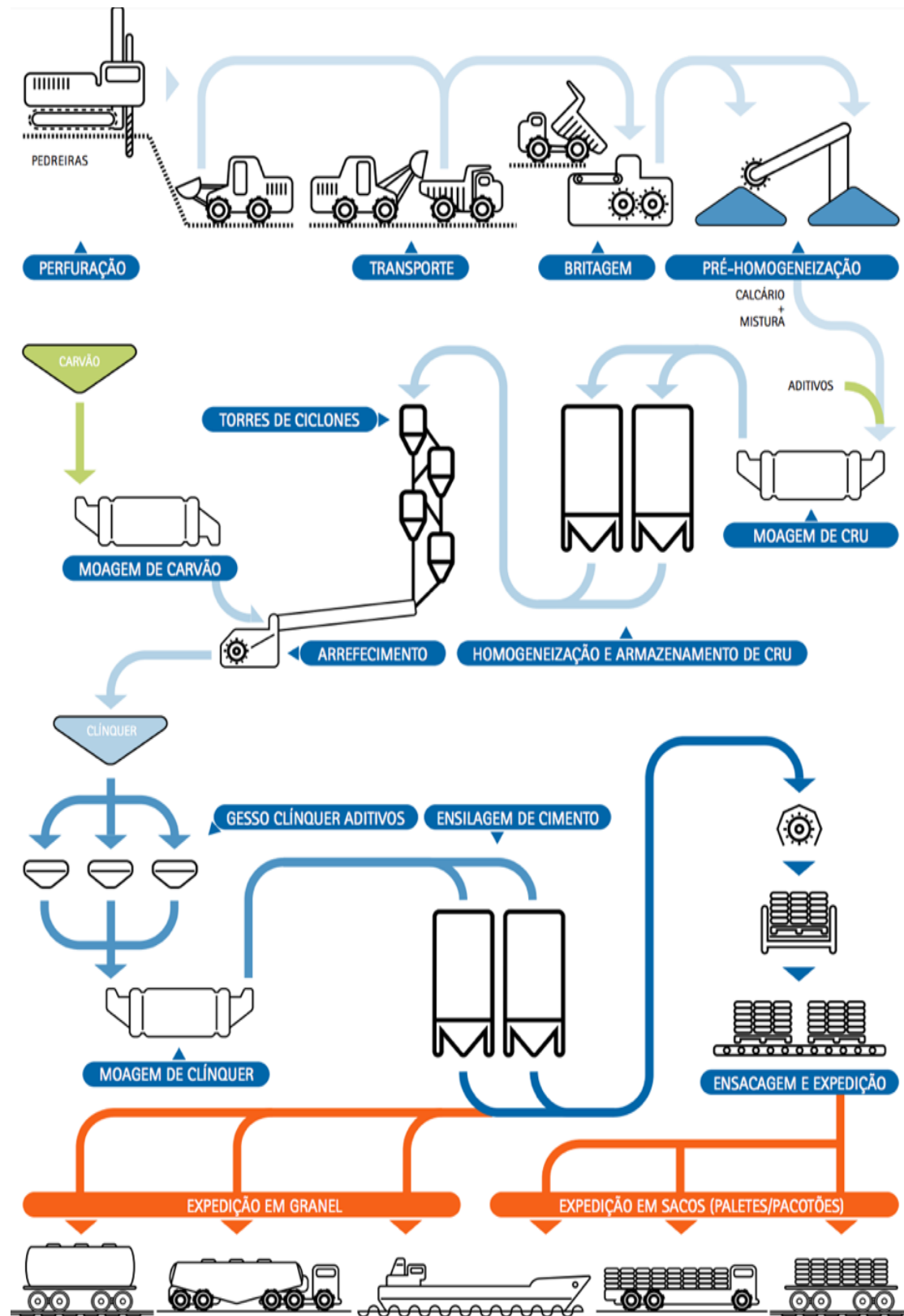


Figura 2.1 – Diagrama de fabricação de cimento [26].

2.2.2 Moagem de Cru

As matérias-primas são doseadas e selecionadas atendendo à qualidade e ao produto intermédio desejado – o clínquer – sendo controlada a sua composição segundo computadores do processo. Uma vez definida a proporção de matérias-primas, são retiradas do local onde foram armazenadas e transportadas para os moinhos onde é produzido o chamado “cru”.

O cru define-se como uma mistura de matérias-primas finamente moída com concentrações conhecidas de óxidos.

Os moinhos verticais de mós moem as matérias-primas que devem ser isentas de humidade, para que a moagem seja eficaz. Posto isto, com vista a tornar o processo mais económico é aproveitado o calor oriundo dos gases de escape dos fornos para remoção de humidade, desde o moinho até ao silo de homogeneização e armazenagem [24].

A concretização destas etapas (transporte, homogeneização e armazenagem) na fábrica Secil-Outão decorre em duas linhas, a linha 8 e a linha 9. Na linha 8, o sistema de homogeneização consiste em encher um silo com correções de composição (resultando numa correção média para a composição desejada) e na descarga do silo de homogeneização para o silo de armazenagem, o que permite a homogeneização das diferentes camadas de cru produzidas. É no moinho desta linha que o calcário para produção de *filler* (constituente de alguns tipos de cimento) é moído para armazenamento em silo e posterior transporte até à moagem do cimento [24].

Na linha 9, só existe um silo que opera simultaneamente como silo de homogeneização e armazenamento. Este silo, por ter o fundo dividido em sete sectores de extração, cada um com seis secções de fluidificação, permite a existência de 42 áreas de extração que são selecionadas e permitem a programação da sequência de extração [22, 24].

2.2.3 Cozedura - Clinquerização

A granulometria é um parâmetro físico de elevada importância sendo uma condicionante para que as reações químicas se realizem de forma eficiente. Pretendem-se partículas pequenas que facilitem o aquecimento homogéneo, o contacto dos diferentes materiais e o desenvolvimento das reações químicas [25].

O cru (farinha) com a composição desejada é retirado dos silos, pesado e transportado, por processos automatizados para a torre de ciclones, onde se dá o pré-aquecimento e o início das reações químicas (descarbonatação) [23]. Para assegurar uma produção de clínquer de qualidade devem ser considerados, entre outros fatores, o fator de saturação de cal (*Lime saturation factor*-LSF), o Módulo Silicioso MS e o Módulo Aluminoso MA. O LSF é particularmente importante na preparação do cru, uma vez que permite evitar o uso de composições que contenham excesso de cal do que a estequiometricamente necessária para a combinação com os demais óxidos [1].

O cru, por ação da gravidade, em contracorrente com os gases de escape do forno rotativo, vai descendo os andares da torre de ciclones (constituída por um conjunto de recipientes com forma tronco-cônica invertida) promovendo desta forma a permuta de calor e dando início às reações químicas [24, 25].

O forno para produção de clínquer é constituído por um cilindro de aço com diâmetros compreendidos entre 4 a 8 metros podendo chegar aos 85 metros de comprimento, com uma inclinação de aproximadamente 2,5 a 5% [23]. O seu interior é revestido por tijolos refratários. São usados combustíveis fosseis e alternativos, CDR's como fonte de energia sendo alimentados no extremo oposto à torre de ciclones. A inclinação e o movimento de rotação (1,5 a 2,5 rpm [23]) levam à descida lenta do material ao longo do forno, em direção à zona de cozedura sujeitando a mistura ao aumento de temperatura ao longo do forno [25]. A fábrica do Outão possui duas unidades de cozedura, o forno 8 e o forno 9.

A gama de temperatura quando o cru atinge a base da torre de ciclones está compreendida entre 700°C e os 900°C e a água existente na mistura evaporou, iniciando-se as reações de descarbonatação traduzidas pela decomposição do cru em óxido de cálcio (CaO) e dióxido de carbono (CO₂) e registando-se a concentração máxima de CaO. A argila e restantes matérias-primas decompõem-se numa mistura de sílica (SiO₂), alumina (óxido de alumínio, Al₂O₃) e óxido de ferro (Fe₂O₃) neste intervalo de temperaturas.

Entre 900°C e 1200°C forma-se silicato bicálcico ou belite, C₂S (CaO·2SiO₂), um produto da reação entre o óxido de cálcio e a sílica. A reação entre o silicato bicálcico e o óxido de cálcio forma silicatos tricálcicos ou alite, C₃S (CaO·3SiO₂) e para que a reação seja completa é necessária a temperatura de 1450°C [8,25].

Para temperaturas superiores a 1300°C surge uma fase líquida que depende da quantidade de Al₂O₃, Fe₂O₃, dos constituintes minoritários (MgO, K₂O, Na₂O, entre outros) e ao cristalizar dá origem à formação de aluminato tricálcico (C₃A) e o ferro-aluminato tetracálcico (celite, C₄AF).

O arrefecimento do clínquer no interior de estruturas tubulares designadas por arrefecedores, posicionadas no final do forno pré aquece o ar que serve de alimentação à combustão e evita a reversão das reações que se deram a altas temperaturas [25].

2.2.4 Moagem e Expedição

A última fase do processo de fabrico de cimento que precede ao armazenamento do cimento, ao embalamento e à expedição é a moagem.

A moagem de clínquer tem lugar em moinhos de bolas caracterizados por serem cilindros de aço que giram sobre um eixo horizontal, munidos de esferas de aço no interior que caem sobre o material dado o movimento de rotação.

A existência do separador que funciona com recurso a correntes de ar, separa partículas mais pequenas que são encaminhadas para o silo de armazenagem do produto final. As partículas de maior dimensão são novamente encaminhadas para o moinho para moer novamente. O cimento é encaminhado para silos de armazenamento sendo expedido a granel (diretamente do silo para o meio de transporte), embalado em sacos ou em *big bags* por via terrestre, marítima e/ou ferroviária.

2.3 Clínquer e Cimento Portland

2.3.1 Clínquer

O clínquer resulta da sinterização de uma mistura de composição rigorosamente especificada de matérias-primas contendo elementos designados por óxidos e pequenas quantidades de outros materiais [27].

Segundo a norma NP EN 197-1, define-se clínquer de cimento Portland como *“um material hidráulico, composto por pelo menos dois quartos, em massa, de silicatos de cálcio ($\text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2$ e $\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2$) sendo a restante composição em fases que contenham óxido de alumínio (Al_2O_3), óxido de ferro (Fe_2O_3) e outros componentes. A razão do teor em óxido de magnésio não deve exceder cinco por cento em massa.”*

O clínquer é o constituinte principal da maior parte dos tipos de cimento Portland sendo importante ter em conta a concentração de aluminato tricálcico para a produção de dois tipos de cimento em particular [27]. De modo geral, a composição do clínquer deve conter 20 a 65% de C_3S , 10 a 55% de C_2S , 0 a 15% de C_3A e 5 a 15% de C_4AF . Para além destes componentes surgem outros denominados álcalis que, em menores quantidades, como o óxido de potássio (K_2O) e o óxido de sódio (Na_2O) podem influenciar de forma significativa o cimento [25].

A produção de clínquer está dependente da qualidade das matérias-primas e consequentemente do cru. Se a composição química do cru alimentado ao forno não for correta pode levar a uma variedade de problemas.

Nesse sentido o fator de saturação de calcário (*Lime Saturation Factor* - LSF), um parâmetro de controlo importante na quantidade de alumina e sílica pode desencadear uma alteração na quantidade e nas propriedades do clínquer. Se o LSF for elevado, pode ser impossível combinar uma quantidade apropriada da cal com a sílica e a alumina presentes, resultando numa quantidade de cal livre elevada e o cimento produzido a partir deste clínquer é de baixa qualidade [1].

Se o LSF for menor do que o requerido, haverá uma tendência para sobreaquecer o clínquer resultando em níveis baixos de cal livre e grandes cristais de alite. [1].

É a partir do clínquer que derivam a grande maioria dos diferentes tipos de cimento.

2.3.2 Cimento Portland

O cimento é um ligante hidráulico de elevada procura na construção e engenharia civil. Entenda-se por ligante hidráulico *“um material inorgânico finamente moído, que quando misturado com água, forma uma pasta que faz presa e endurece devido a reações e processos de hidratação e que, depois do endurecimento, conserva a sua resistência mecânica e estabilidade dentro de água”*[27].

A designação cimento CEM surge, segundo a norma EN 197-1 e, a sua mistura com água ou água e areia permite a formação de argamassa, cuja sua trabalhabilidade se mantém durante um período de tempo, atingindo níveis de resistência e detendo estabilidade de volume a longo prazo.

Os cimentos são constituídos por diferentes materiais e têm composição estatisticamente homogénea, resultado do processo de produção.

O cimento pode ter na sua composição diferentes constituintes. Os constituintes principais são o clínquer de cimento Portland (K), a escoria granulada de alto forno (S), pozolana natural (P), pozolana natural calcinada (Q), cinza volante siliciosa (V), cinza volante calcária (W), xisto cozido (T), calcário (L ou LL) ou sílica de fumo (D).

Os constituintes adicionais minoritários são materiais inorgânicos selecionados e utilizados numa percentagem não excedendo um total de 5% em massa em relação à soma de todos os constituintes principais e adicionais minoritários e são adicionados com o objetivo de melhorar o fabrico e/ou as propriedades do cimento.

Na figura 2.2 sumariam-se os 27 tipos de cimento e a composição que os caracteriza.

No complexo industrial da Secil no Outão são produzidos:

- Cimento tipo I: CEM I 42,5 R
CEM I 52,5 R;
- Cimento tipo II: CEM II/A-L 42,5 R
CEM II/B-L 32,5 N
CEM II/B-L 42,5 R
- Cimento do tipo IV: CEM IV 32,5 R

Na produção de cimento, a quantidade total de aditivos não deve exceder 1% da massa do cimento com exceção de pigmentos e os aditivos orgânicos secos que não devem exceder 0,2%. Estes aditivos não são considerados constituintes principais ou minoritários.

Por exemplo, a cinza volante pode ser siliciosa ou calcária sendo obtida por precipitação electrostática ou separação mecânica das poeiras dos gases combustão das fornalhas. A cinza volante siliciosa tem propriedades pozolânicas e a cinza volante calcária para além de propriedades pozolânicas tem também propriedades hidráulicas.

Tipos principais	Notação dos 27 produtos (tipos de cimento corrente)		Composição (percentagem em massa) ^{a)}										Constituintes adicionais minoritários
			Constituintes principais										
			Clinker	Escória de alto forno	Sílica de fumo	Pozolana		Cinza volante		Xisto cozido	Calcário		
K	S	D ^{b)}	P	Q	V	W	T	L	LL				
CEM I	Cimento Portland	CEM I	95-100	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0-5
CEM II	Cimento Portland de escória	CEM II/A-S	80-94	6-20	-	-	-	-	-	-	-	-	0-5
		CEM II/B-S	65-79	21-35	-	-	-	-	-	-	-	-	0-5
	Cimento Portland de sílica de fumo	CEM II/A-D	90-94	-	6-10	-	-	-	-	-	-	-	0-5
		Cimento Portland de pozolana	CEM II/A-P	80-94	-	-	6-20	-	-	-	-	-	-
	CEM II/B-P		65-79	-	-	21-35	-	-	-	-	-	-	0-5
	CEM II/A-Q		80-94	-	-	-	6-20	-	-	-	-	-	0-5
	CEM II/B-Q		65-79	-	-	-	21-35	-	-	-	-	-	0-5
	Cimento Portland de cinza volante	CEM II/A-V	80-94	-	-	-	-	6-20	-	-	-	-	0-5
		CEM II/B-V	65-79	-	-	-	-	21-35	-	-	-	-	0-5
		CEM II/A-W	80-94	-	-	-	-	-	6-20	-	-	-	0-5
		CEM II/B-W	65-79	-	-	-	-	-	21-35	-	-	-	0-5
	Cimento Portland de xisto cozido	CEM II/A-T	80-94	-	-	-	-	-	-	6-20	-	-	0-5
		CEM II/B-T	65-79	-	-	-	-	-	-	21-35	-	-	0-5
	Cimento Portland de calcário	CEM II/A-L	80-94	-	-	-	-	-	-	-	6-20	-	0-5
		CEM II/B-L	65-79	-	-	-	-	-	-	-	21-35	-	0-5
		CEM II/A-LL	80-94	-	-	-	-	-	-	-	-	6-20	0-5
		CEM II/B-LL	65-79	-	-	-	-	-	-	-	-	21-35	0-5
	Cimento Portland composto ^{c)}	CEM II/A-M	80-88	<----- 12-20 ----->									0-5
		CEM II/B-M	65-79	<----- 21-35 ----->									
CEM III	Cimento de alto-forno	CEM III/A	35-64	36-65	-	-	-	-	-	-	-	-	0-5
		CEM III/B	20-34	66-80	-	-	-	-	-	-	-	-	0-5
		CEM III/C	5-19	81-95	-	-	-	-	-	-	-	-	0-5
CEM IV	Cimento pozolânico ^{c)}	CEM IV/A	65-89	-	<----- 11-35 ----->					-	-	-	0-5
		CEM IV/B	45-64	-	<----- 36-55 ----->					-	-	-	0-5
CEM V	Cimento composto ^{c)}	CEM V/A	40-64	18-30	-	<----- 18-30 ----->			-	-	-	-	0-5
		CEM V/B	20-38	31-49	-	<----- 31-49 ----->			-	-	-	-	0-5

a) Os valores do Quadro referem-se à soma dos constituintes principais e dos adicionais minoritários.

b) A incorporação de sílica de fumo é limitada a 10 %.

c) Nos cimentos Portland compostos CEM II/A-M e CEM II/B-M, nos cimentos pozolânicos CEM IV/A e CEM IV/B e nos cimentos compostos CEM V/A e CEM V/B os constituintes principais, além do clinker, devem ser declarados na designação do cimento (como exemplo, ver secção 8).

Figura 2.2 – Composição dos 27 tipos de cimento correntes [27]

O calcário (L-*Limestone*) deve apresentar teores de carbonato de cálcio (CaCO_3) de pelo menos 75% em massa, calculado a partir do teor de óxido de calcário. O teor em argila não deve exceder 1,20g/100g e o teor de carbono orgânico total não exceder 0,2% (LL) ou 0,5% (L) dependendo do tipo de cimento ao qual é adicionado [27].

O gesso (sulfato de cálcio dihidratado, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, sulfato de cálcio hemihidratado (bassanite, $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$), anidrite (sulfato de cálcio anidro, CaSO_4) ou qualquer mistura destes) é adicionado aos outros constituintes do cimento durante o seu fabrico com objetivo de controlar a presa [7].

A NP EN 197-1 define os requisitos químicos, mecânicos, físicos e de durabilidade do cimento. A perda ao fogo, o resíduo insolúvel, o teor de sulfatos, o teor de cloretos e pozolanicidade (no caso do tipo IV) são requisitos químicos que devem estar conformes pois variam consoante o tipo de cimento e a classe de resistência. A resistência a sulfatos é ainda um requisito a satisfazer caso o produtor assim classifique o cimento.

Entenda-se por requisitos mecânicos a resistência de referência, ou seja, a resistência à compressão aos 28 dias que se divide em três classes, a classe 32,5, a classe 42,5 e a classe 52,5.

A resistência inicial é a resistência à compressão aos 2,3 ou 7 dias e por cada classe de resistência de referência estabelecem-se classes de resistência inicial, indicadas por N (uma classe com resistência inicial normal), por R (classe com elevada resistência inicial) e por L (classe com baixa resistência inicial).

Os requisitos físicos como o tempo de presa, a expansibilidade e o calor de hidratação dependem da hidratação do cimento, onde a finura do grão de cimento é tão relevante quanto a sua composição química [5,25].

A finura é uma das propriedades mais importantes do cimento, quanto menor a dimensão das partículas que constituem o cimento maior é a sua superfície específica existindo métodos diferentes para determinar este parâmetro, como por exemplo o método de Blaine adotado pela norma europeia [5,25].

A hidratação do cimento é um processo complexo e continua a ser objeto de investigação. Este fenómeno tem início com a mistura do ligante com água dando origem a uma pasta que endurece mediante reações químicas e forma componentes intermediários diferentes. Durante a reação os grãos de cimento em suspensão aglutinam, formam uma malha de cristais e a pasta pode ser caracterizada pela sua resistência mecânica [25].

De entre outras particularidades da hidratação, a hidratação de cada fase constituinte do clínquer resulta num ou mais produtos de hidratação. O sulfato de cálcio (gesso) e os quatro constituintes principais do clínquer dissolvem-se e ionizam a fase líquida.[25]

Da hidratação da alite resulta o gel amorfo de silicato de cálcio hidratado ($C-H-S$, $3CaO \cdot 2SiO_2 \cdot 3H_2O_3$) e o hidróxido de cálcio (CH , $Ca(OH)_2$), designado por portlandite. Esta fase é considerada a fase mais significativa no que respeita a resistência à compressão a 28 dias. Os produtos resultantes desta hidratação são os mesmos que os da hidratação da belite [7].

O aluminato tricálcico é a fase mais reativa na presença de água e confere rigidez quase instantânea ao cimento passados alguns minutos desde o início da hidratação, havendo necessidade de adicionar gesso com vista a retardar este efeito. Os produtos da hidratação de C_3A são C_2AH_8 mais estável, C_4AH_{19} e C_4AH_{13} e na presença de gesso forma-se etringite ($3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 3CaSO_4 \cdot 32H_2O$, trissulfoaluminato de cálcio hidratado)[7].

A etringite é um dos principais componentes de expansibilidade, da resistência, do rápido endurecimento e da elevada resistência inicial de cimentos de baixa energia. A sua concentração aumenta com sulfato de cálcio permitindo controlar o tempo de endurecimento e melhorar as resistências iniciais do cimento [7].

Os produtos de hidratação de C_4AF são semelhantes aos de C_3A . Contudo, estes formam-se mais lentamente e com substituição de Al^{3+} por Fe^{3+} . Assim como acontece na hidratação do aluminato tricálcico, o C_4AF reage de igual modo na presença de sulfatos formando etringite.

Em suma, o cimento Portland apresenta variáveis controláveis que ao serem ensaiadas laboratorialmente, são ajustadas em simultâneo com processo de produção permitindo assim obter um produto final conforme.

2.3.3 Cimento e os metais pesados

A indústria cimenteira tem demonstrado preocupação com problemas ambientais resultantes da produção de cimento, nomeadamente emissões gasosas e contaminação de solos devido ao perigo que representam para a fauna e para a flora. Embora pouco tenha vindo a ser feito relativamente a elementos traço (onde se incluem os metais pesados) atualmente, o assunto encontra-se em debate em fóruns internacionais do sector com objetivo de compreender a importância e avaliar a repercussão destes elementos [5].

Os metais pesados pertencem a um subconjunto de elementos que apresentam características metálicas, onde se incluem metais de transição, alguns semimetais, lantanídeos e actinídeos. Alguns metais pesados revelam-se perigosos para o meio ambiente (por exemplo o mercúrio, o cádmio, o chumbo e o cromo) outros podem causar corrosão ou envenenar catalisadores, por exemplo [11].

De um modo geral, a grande maioria dos metais pesados revela-se tóxica, mutagénica, carcinogénica podendo existir sob diferentes formas, como sulfatos, cloretos e fluoretos [7].

Na produção de cimento, o recurso à solidificação/estabilização em cimentos tem permitido a estabilização e o controlo mineralógico dos metais [28]. Os elementos traço mais voláteis evaporam e precipitam nas zonas mais frias do forno podendo ser encontrados em cinzas, sendo que os elementos menos voláteis, como o níquel e o cromo, são incorporados nas fases do clínquer [10].

Segundo a literatura, os metais pesados são considerados inibidores da fase C_3S ou da hidratação do cimento ao estudar a configuração, a resistência, a precipitação da portlandite ou do calor de hidratação [7].

O cromo trivalente, por exemplo, acelera a hidratação da belite [7] e o cromo na generalidade reduz o tempo de presa e aumenta a resistência inicial [29].

As variações na concentração de metais pesados podem resultar do uso frequente de combustíveis alternativos e matérias-primas secundárias (dada a sua variação geológica), por exemplo [29].

2.4 Crómio

O crómio, elemento de número atómico 24, é um metal de transição e localiza-se no sexto grupo da tabela periódica, é cinzento metalizado, lustroso e tem ponto de ebulição elevado, é inodoro, não tem sabor e é maleável [11]. O tamanho do seu raio atómico é importante dada possibilidade de substituição de outros elementos por espécies deste metal, sendo igualmente importantes os estados de oxidação que variam entre -4 e +6 [30].

Este metal pesado pode ser encontrado naturalmente em rochas na crosta terrestre (variando a sua concentração com a origem rochosa) e em ambientes geológicos secundários, como solos, sedimentos ou lagos. Assim, o crómio está presente no manto terrestre, em rochas magmáticas, em 82 minerais diferentes que surgem naturalmente, em depósitos de minério e nos combustíveis fósseis e derivados (petróleo, alcatrão, asfaltos e cavão). Posto isto, o crómio é um dos 25 metais mais difundidos pelo planeta [27,28].

As formas oxidadas mais comuns são o crómio trivalente Cr(III) que pode surgir como óxido de crómio insolúvel (Cr_2O_3) e/ou hidróxido de crómio (Cr(OH)_3) e o crómio hexavalente (Cr(VI)) solúvel que pode surgir como dicromato ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) e/ou aniões cromato (CrO_4^{2-}), dependendo do pH do meio. O crómio tem comportamento anfotérico como o alumínio, o zinco ou o chumbo, pois tratam-se de elementos de elevada solubilidade em soluções básicas ou ácidas [27, 29].

O crómio trivalente é estável, tem baixa solubilidade em água e o seu impacto no meio ambiente é ténue uma vez que é pouco reativo. Cr(III) é menos tóxico por comparação com o estado hexavalente e é um micronutriente essencial ao corpo humano, combinando com diversas enzimas para transformar açúcares, proteínas e gorduras [11,30].

Por outro lado, o crómio hexavalente é um poluente ambiental, detém elevada solubilidade em água (contaminando-a) e é tóxico, carcinogénico e mutagénico [12,31]. Quando dissolvido num meio aquoso, penetra dez vezes mais na pele desprotegida que o Cr(III) . Assim, uma vez absorvido o crómio hexavalente é reduzido a Cr(III) que se combina com proteínas epidérmicas, provocando sensibilidade dermatológica e desencadeando dermatite e eczema [14,30,32,33].

Os estados de oxidação trivalente e hexavalente são os estados de oxidação de maior relevância para a indústria. A presença de crómio é evidente em processos como a galvanização, em pigmentos, no curtimento de couro e têxteis e na refinação de petróleo e minério [29,30].

Na indústria cimenteira a presença deste metal pesado, ainda que em quantidades traço, representa uma preocupação surgindo no estado de oxidação trivalente e sendo oxidado a Cr(VI) durante a produção de cimento. Assim, este metal carece de maior atenção por provocar problemas de saúde e alterações nas propriedades do ligante [8,32].

Em Janeiro de 2005 foi implementada a diretiva europeia 2003/53/EC10 onde foi introduzida a restrição do uso de cimento e produtos derivados deste, que contenham mais de 2 ppm de Cr(VI) solúvel durante a hidratação. Assim, os produtores de cimento são obrigados pela diretiva a adicionar agentes redutores aos seus produtos por forma a diminuir a concentração de crómio. Devem ainda mencionar a adição dos mesmos assim como a sua validade. Foi também adotado um método de análise para determinar a concentração de Cr(VI) solúvel em água no cimento, EN 196-10. [12,28,31,32,34,35]

A adição de agentes redutores a fim de diminuir a concentração de crómio hexavalente para valores inferiores ao limite da diretiva tem vindo a revelar-se economicamente significativa na indústria cimenteira, tendo em conta que sua a remoção do processo é economicamente impossível [14,31].

Face ao exposto, a quantidade de crómio total e hexavalente solúvel presente no clínquer e consequentemente, no cimento, pode ter origem em diferentes fontes considerando as diversas fases e condições processuais, existindo diferentes metodologias para a sua determinação.

2.4.1 Métodos de determinação

Dependendo do tipo de matriz surgem diferentes métodos de determinação de crómio total e restantes formas oxidadas. O crómio é determinado em diferentes contextos e as amostras analisadas são tipicamente aquosas, com origem natural ou industrial (indústria de galvanização e pintura), sólidas (sedimentos, solos, materiais metalúrgicos, comida) ou oriundas de fontes como óleos e/ou ar. A unidade de concentração na maioria das amostras é $\mu\text{g/l}$ sendo que a unidade mais elevada (g/l) derivou de análises industriais como a galvanização ou indústria cimenteira.

As técnicas de análise recaem em métodos espectroscópicos, espectrofotométricos, métodos de quimiluminescência, elétricos, cromatográficos e extração seletiva.

Em 65 % dos estudos, a técnica mais comum é a espectroscópica (*Flame Atomic Absorption Spectroscopy (FAAS)*, *Electrothermal Atomic Absorption Spectroscopy (ET-AAS)*, *Graphite Furnace Atomic Absorption Spectroscopy (GF-AAS)* e *Inductively Coupled Plasma (ICP)*) e em 25% a técnica de espectrofotometria (absorção UV-visível, fluorescência, quimiluminescência) [31,32].

Os métodos espectroscópicos podem ser utilizados para determinar a concentração de crómio total, mas se for pretendida uma ou mais espécies de crómio as técnicas devem ser

acompanhadas de pré-tratamento de modo a providenciar seletividade de uma espécie relativamente à outra. Os limites de deteção variam entre técnicas e na presença ou ausência de pré-tratamento. Por exemplo, amostras com baixas concentrações de crómio são analisadas por *GF-AAS* ou *ICP*, sendo que a primeira atinge limites de deteção muito baixos e o desvio padrão relativo é superior por comparação a *ICP-AES* (*Atomic Emission Spectroscopy*) [32].

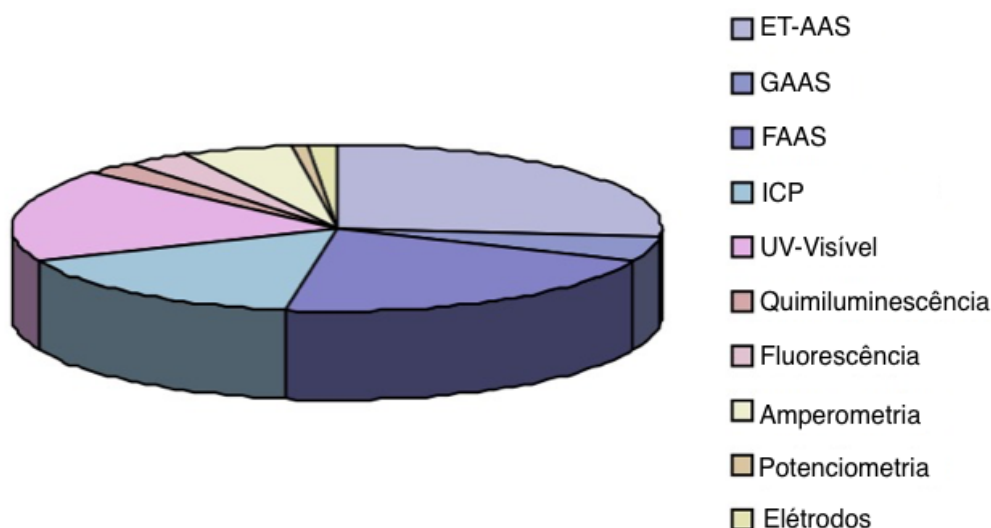


Figura 2.3 – Métodos analíticos para a determinação de crómio de acordo com a técnica de deteção utilizada (adaptado de [32]).

Os métodos de espectrofotometria podem ser utilizados para determinação seletiva de espécies ao usar reagentes que formam espécies absorventes e interagem com as espécies de crómio. O método mais comum para a determinação de crómio hexavalente em soluções aquosas é baseado na reação entre s-difenilcarbazida e Cr(VI) [32].

A análise quantitativa de cromatos através da utilização de difenilcarbazida baseia-se na oxidação do reagente pelo Cr(VI) a difenilcarbazona, dando origem à formação de um complexo vermelho/violeta (com absorção máxima a $\lambda=540$ nm) durante a reação com Cr(III) [37].

Este método é eficiente ressalvando a particularidade de que os complexos formados são estáveis apenas em meio ácido e, no caso de serem analisados cimentos aditivados com agentes redutores, os resultados podem apresentar erros. Alguns redutores são ineficientes em condições alcalinas e em meio ácido podem induzir a falsa redução de Cr(VI). A presença de um vasto intervalo de aditivos orgânicos e inorgânicos em cimentos e derivados pode igualmente interferir nos resultados obtidos pelo método [37].

Relativamente aos métodos de cromatografia como *High-Performance Liquid Chromatography* (HPLC), *Gas Chromatography* (GC) e *Ionic Chromatography* (IC) estes são utilizados em estudos onde se pretenda separar ou reduzir o consumo de reagentes e amostra,

podendo ser utilizadas as técnicas em simultâneo para a determinação de Cr(III) e Cr(VI), num só passo [32].

Segundo V. Gomez e M. P. Callao, 2006, para matrizes de cimento são aplicáveis técnicas de deteção como *HPLC-ICP-MS*, *FPLC-AAS* e espectrofotometria assim como AAS para Cr(VI) [32].

Segundo K. A. Idriss *et al.* 2013 a disponibilidade, o custo relativamente baixo do material, a estabilidade dos procedimentos e a precisão das técnicas fazem com que a absorção espectrofotométrica seja vantajosa para a análise de cimentos [33].

As análises de amostras resultantes de diferentes métodos de extração de Cr(VI) (digestão por HNO_3 , digestão por HNO_3 e NaCO_3 , extração com NaCO_3 e com água) levados a cabo por S. S. Potgieter *et al.* 2003 resultaram da técnica de espectroscopia de absorção atómica, por se tratar de uma técnica economicamente acessível e passível de ser aplicada em análises fabris de rotina [35].

Por exemplo, E. Erdem *et al.* 2011 documenta a execução dos métodos de extração anteriormente enunciados e ainda segundo a norma EN 196-10, onde o modo de preparação da amostra e a extração são baseados no anexo informativo C desta norma [12].

A. Estokova *et al.* 2016 estudou a lixiviação de crómio hexavalente com recurso a três métodos diferentes, a extração com água destilada segundo EN 196-10 (anexo informativo C), a adição de uma solução universal Britton-Robinson (composta por 0,04 M ácido bórico, 0,04 M ácido orto fosfórico e 0,04 M ácido acético) de modo a simular o meio ambiente e ainda a adição de 10% de ácido clorídrico (HCl) [38].

A determinação de crómio total nos clínqueres produzidos e estudados por Y. Chen *et al.* 2012 deu-se via ICP-OES após digestão ácida. Para a determinação de Cr(VI) nos clínqueres, foi aplicada a extração através da digestão alcalina descrita pelo método americano 3060A seguido da determinação da concentração das soluções filtradas com recurso a métodos colorimétricos e um espectrofotómetro [39].

Foram ainda aplicados, na mesma referência bibliográfica, métodos baseados em procedimentos de extração com água destilada, chuva ácida sintética e uma solução de ácido acético, cujo teste que usa este ácido é conhecido como *Toxicity Characteristic Leaching Procedure (TCLP)* [39].

2.4.2 Crómio, matérias-primas e corretores de composição

Todas as matérias-primas extraídas das pedreiras para produção de cimento contêm pequenas quantidades ou quantidades traço de crómio, por se tratar de um elemento comum na crosta terrestre [34]. O crómio pode ser encontrado no calcário, na marga (fontes de carbonato de cálcio), em argilas, noutras matérias-primas secundárias e ainda nos corretores

de composição, como a bauxite (fonte de alumina não aplicável no complexo fabril do Outão), a granalha (óxido de ferro) e/ou a areia [6,8,32].

Tendo em conta a variação das concentrações de crómio com a localização geológica da extração, na tabela 2.1 apresentam-se os valores médios da concentração de crómio total nas matérias-primas. Fontes bibliográficas diferentes documentam valores diferentes para as varias matérias-primas.

Tabela 2.1 – Concentração média de crómio total em matérias-primas primárias e secundárias (adaptado de [34])

	Concentração média crómio total (ppm)		
	Bhatty 1993	Sprung e Rechenberg 1994	ATILH 2003
Calcário	1,2-16	0,7-12	2-20
Marga	90-109	20-90	50-200
Argila	-	-	50-200
Argila - Xisto	-	-	40-110
Óxido de Ferro	-	-	20-450
Escória	-	-	5000-50000
Areia	-	-	50-40000
Cinzas volantes	-	-	200-250
Bauxite	-	-	200-1100

Segundo a referência bibliográfica Documento de Referência para a Produção de Cimento, Calcário e Óxido de Magnésio redigido pela Comissão Europeia, a concentração de crómio total em argilas e argilitos varia entre 20 e 109 ppm, no calcário e na marga o valor médio de concentrações varia de 1,2 a 21 ppm e a concentração de crómio total no cru, entre 10 a 40 ppm [40].

A composição do cru onde se regista a presença de 51 ppm de crómio, analisada por D. Stephan *et al.* 1999, auxiliou a preparação e o estudo de diferentes tipos clínquer [41].

Um estudo realizado por M. Frías *et al.* 2002 em diferentes amostras de matérias-primas determinou teores em crómio total que variam ente 0 e 10 ppm no calcário, 60 e 120 ppm em argilas, 15 a 20 ppm noutras matérias-primas, como por exemplo ardósia. As mesmas matérias-primas apresentaram valores de crómio solúvel inferiores a 0,1 ppm, valores quantificados por *ICP* após extração através da agitação de amostras em água [5].

A tabela 2.2 resume os resultados da determinação da concentração de crómio total e hexavalente em seis amostras de calcário analisadas por S. S. Potgieter *et al.* 2003 [35]. Estes autores determinam as concentrações de crómio com recurso a métodos de digestão e extração com água. Note-se que para alguns métodos as concentrações se encontram inferiores aos limites de deteção (LD) do método.

Segundo E. Erdem *et al.* 2011, o calcário detém uma concentração de crômio de 10,6 ppm e a argila 8,0 ppm [12].

De acordo com Bodaghpour *et al.* 2012, em média 16 ppm de crômio provêm do calcário e 100 ppm de argilas. O uso de bauxite como fonte de alumina pode aumentar o teor de crômio no produto [11]. Na Secil não é habitual o recurso a bauxite como matéria-prima ou corretor de composição.

Tabela 2.2 – Concentrações de crômio total e crômio hexavalente de seis amostras de calcário (adaptado de [35]).

Calcário	Conc. Cr total (ppm) Digestão HNO ₃	Conc. Cr total (ppm) Digestão HNO ₃ e Na ₂ CO ₃	Conc. Cr (VI) (ppm) Extração HNO ₃	Conc. Cr (VI) (ppm) Extração HNO ₃ e Na ₂ CO ₃	Cr(VI)/Cr _T (%)	
					Na ₂ CO ₃	H ₂ O
1	12,1 ± 0,80	13,6 ± 0,9	<LD	<LD	-	-
2	29,8 ± 2,20	34,4 ± 2,3	0,26 ± 0,10	<LD	-	-
3	154 ± 6,00	157 ± 5,6	1,09 ± 0,02	<LD	-	-
4	7,30 ± 0,30	6,70 ± 0,3	<LD	<LD	--	--
5	33,8 ± 1,30	35,4 ± 1,6	0,16 ± 0,06	<LD	-	-
6	72,8 ± 3,80	67,2 ± 4,4	1,36 ± 0,12	<LD	-	-

Na fábrica de cimento de Lukavac na Bósnia, o crômio total presente nas matérias-primas e produtos finais depende do tipo e da origem destas, estando documentados 0,282 ppm de crômio presentes no calcário, 1,994 ppm em cinzas, 1,520 ppm em areia [15].

Considerando os resultados documentados pelos diferentes autores pode afirmar-se que a concentração de crômio total e hexavalente não segue nenhuma tendência. Assim, a hipótese da variação de concentração do metal referente à temática das matérias-primas pode ser justificada pela diversidade de localizações geográficas destas e principalmente às condições de operação do forno a que estão sujeitas, por exemplo.

2.4.3 Crômio e os combustíveis

Os combustíveis são indispensáveis ao funcionamento do forno na indústria de cimento uma vez que fornecem o calor e a energia necessários ao processo.

Óleos, solventes, pneus, plásticos e lamas de estações de tratamento de águas residuais são exemplos de combustíveis alternativos, que derivam de resíduos industriais e domésticos [8]. O carvão, a lenhite, o coque e *petcoke* são exemplos de combustíveis fósseis [34]. O uso frequente de combustíveis alternativos provoca variações na concentração de elementos traço.

Atualmente, a indústria cimenteira na Europa recupera uma quantidade considerável de combustíveis derivados de resíduos (CDR) para proveito próprio, substituindo o consumo de combustíveis fósseis em mais de 80% em algumas instalações do sector [40].

O aumento do consumo de resíduos potencialmente perigosos como combustível permitiu verificar o acréscimo da quantidade de metais pesados existentes nas cinzas do forno [11].

A tabela 2.3 resume a concentração do metal pesado nos combustíveis fósseis.

Tabela 2.3 – Concentração crómio total nos combustíveis (adaptado de [34])

Combustível	Concentração crómio total (ppm)		
	Bhatty 1993	Sprung e Rechenberg 1994	ATILH 2003
Combustíveis fósseis (carvão, petróleo, etc.)	1,2-16	1-50 (carvão)	0 -100
Lenhite, petcoke etc.	-	2,3-6,1 (lenhite)	0-280
By products	-	97 (pneus)	0-400

O carvão apresenta valores de concentração de crómio total diferentes que variam consoante as fontes bibliográficas. A combustão do carvão e do petróleo libertam grandes quantidades de crómio (1700 toneladas por ano) dos quais apenas cerca de 0,2% são Cr (VI) [42].

Segundo o documento redigido pela Joint Research Centre, 2013 o crómio varia entre 1,5 e 81 ppm [40]. No entanto, Tanjic I. et al. 2011 menciona a concentração de 0,994 ppm para o carvão utilizado naquele complexo industrial [15].

U. Kääntee *et al.* 2004 documenta valores para *petcoke*, restos de pneus de automóveis, restos de borracha e misturas de carvão e *petcoke* (depois de reduzidos a cinzas) pela determinação da quantidade de óxido de crómio (Cr_2O_3). Constam 0,0013% (13 ppm), em média 0,034% (340 ppm), 0,0008% (8ppm) e 0,0018% (18 ppm) em massa, nas amostras descritas [43].

Os combustíveis derivados de pneus (CDP) não influenciaram a quantidade de crómio total nas amostras estudadas por P. Pipilikaki *et al.* 2005, afirmando ainda que a quantidade de crómio hexavalente será o mesmo se o processo de produção for o mesmo que o descrito na referência bibliográfica. A utilização de CDP não deu origem à formação de Cr(VI) [44].

As cinzas dos combustíveis que contêm materiais inorgânicos e metais em quantidades traço combinam com silicatos e são incorporadas no clínquer [10]. Considerando o consumo de combustíveis de aproximadamente 10-15% da alimentação do forno, a sua contribuição para a concentração de crómio é baixa, segundo [34]. No complexo industrial do Outão o consumo de combustíveis renováveis atinge os 50%.

Para Chen *et al.* 2012, uma lama com origem numa fábrica de galvanização detém uma concentração de crómio total de 56,80 ppm a qual, mediante o ensaio da referência bibliográfica, foi utilizada na produção de clínquer [39].

Em suma, tanto os combustíveis fósseis como os alternativos contribuem para a presença de crómio no processo o que contribui para o aumento deste metal não volátil na câmara do forno.

2.4.4 Crómio e o Forno

Como referido no subcapítulo 2.2.3, a cozedura do cru dá-se no forno. As dimensões, as características e as condições de operação deste variam e a existência de metais pesados, especialmente de crómio é inevitável [11]. Fatores como o material refratário que reveste o interior e/ou as condições durante a clinquerização contribuem para a oxidação parcial de crómio trivalente inerte a crómio hexavalente solúvel reativo [6,28].

Os tijolos de composição magnésia-cromo que revestem a parede do forno, quando usados, podem contribuir para o aumento de crómio total no clínquer na primeira utilização após a sua instalação. Podem ainda contribuir para o aumento de Cr(VI) durante a utilização continua do forno, até nova substituição. Ao considerar as reações químicas que ocorrem na superfície e no seio dos tijolos, registam-se em elevadas quantidades de crómio trivalente oxidado a crómio hexavalente (na forma de cromatos alcalinos e cromato de cálcio) [34].

A exposição a bases reativas que circulam em correntes gasosas quentes durante a clinquerização e o revestimento dos tijolos por clínquer pode fomentar o aumento de crómio solúvel [34].

Atualmente, o material refratário tem uma composição baixa em crómio podendo nalguns casos ser isento deste metal [11,33]. No entanto, segundo E. Erdem *et al.* 2011 o tijolo refratário apresenta uma concentração de crómio solúvel de 6,5 ppm [12].

A entrada no processo de uma possível fonte de crómio no forno acontece sob a forma de Cr(III) e condições como elevadas concentrações de CaO, de cal livre e de alcalis derivados da circulação interna de voláteis são favoráveis à oxidação de crómio a Cr(VI).

A quantidade deste estado oxidado dependerá da pressão de oxigénio na atmosfera do forno. A atmosfera do forno e o teor de alcalis são considerados fatores de maior relevância. Logo, uma maior quantidade de oxigénio na zona de queima conduz ao aumento da formação de crómio hexavalente, apresentando-se no clínquer sob a forma de cromatos [11,32].

Segundo L. Hills *et al.* 2007, vários autores dão ênfase à importância das condições oxidativas do forno e concluíram que a limitação de oxigénio na zona de queima pode diminuir a formação de Cr(VI) no clínquer segundo ensaios realizados laboratorialmente [34].

Chen *et al.* 2012 refere que uma atmosfera redutora melhora relativamente a evaporação de metais pesados, nomeadamente crómio e zinco, estando presentes nos gases e detetando-os no controlo de emissão gasosa. Refere ainda que a atmosfera redutora previne a oxidação de crómio trivalente durante a sinterização e que por outro lado, mediante uma atmosfera oxidativa a concentração de crómio aumenta [39].

Laboratorialmente, os resultados de X. Li *et al* 2014 indicaram que a incorporação de crómio pode reduzir a temperatura de sinterização e favorecer a formação de C_3A , mostrando também que esta fase tem um bom efeito de solidificação sobre o crómio na clínquerização [6].

O conjunto de variáveis referentes ao forno e com maior influência para que ocorra oxidação de crómio hexavalente têm vindo a ser estudadas, mas fatores não controláveis associados à continuidade do processo limitam a produção de clínquer isento de crómio.

2.4.5 Crómio e o Clínquer

Considerando o intervalo de percentagens de cada fase mineralógica necessário no clínquer, conforme descrito nos subcapítulos 2.2.3 e 2.3.1, sabe-se que a composição do clínquer é influenciada pelas condições de processo e que os metais menos voláteis são incorporados em cada fase [29].

Como a presença de crómio total é inevitável no processo tendo em conta a sua origem, surge a necessidade de compreender a distribuição deste metal nas diferentes fases do clínquer e a sua influência sobre a formação e configuração cristalina das mesmas.

Os constituintes minoritários como óxido de magnésio, sulfatos, alcalis e os elementos traço com origem nas fontes naturais de matérias-primas também têm influência na formação de clínquer durante a clínquerização assim como na posterior hidratação do cimento [29].

S. Bodaghpour *et al.* 2012 refere que o crómio incorporado reduz a viscosidade da fase líquida durante a formação do clínquer [11].

Nas tabelas 2.4 e 2.5 resume-se a distribuição de crómio nos minerais do clínquer e a influência da atmosfera do forno na distribuição de crómio nas fases do clínquer, respetivamente.

Tabela 2.4 – Distribuição de crómio total nas fases minerais do clínquer [34].

Teor de crómio total contido nos minerais do clínquer (%)			
Alite C_3S	Belite C_2S	C_3A	C_4AF
0,39	0,87	0,04	0,55

Os valores obtidos na tabela 2.5 representam a distribuição relativa de crómio num clínquer produzido laboratorialmente a diferentes temperaturas e condições de oxidação/redução. As fases onde a distribuição de crómio é maior são a alite e a belite.

Tabela 2.5 – Distribuição de crómio total entre fases de clínquer ([34]).

Atmosfera reacional	Temperatura (°C)	Teor de crómio total contido nas fases do clínquer (%)		
		Alite (C ₃ S)	Belite (C ₂ S)	Fase intersticial (C ₃ A e C ₄ AF)
Oxidativa	1450	50	20	30
	1500	40	25	35
	1550	40	25	35
	1600	40	20	40
Parcialmente redutora	1450	25	5	20
	1500	30	5	20
	1550	45	5	20
	1600	40	5	45

Segundo D. Stephan *et al.* 1999, outros autores estudaram a influência da adição de diferentes concentrações de crómio sobre as diferentes fases do clínquer, produzindo laboratorialmente cada fase e misturando-as com diferentes concentrações de metais pesados. Demonstraram assim que elevadas concentrações de crómio levam à decomposição de C₃S em C₂S e CaO e que a concentração máxima de crómio a ser incorporada no C₃S, a 1550°C, é 1% em peso. Nenhum dos autores verificou diminuição de cal livre.

Também os resultados apresentados por D. Stephan *et al.* 1999 demonstram que apenas a adição de concentrações até 0,5% em peso diminui a concentração de CaO livre, sendo que a adição de concentrações superiores aumenta acentuadamente a concentração deste componente, sendo considerados diferentes mecanismos de incorporação do metal. Segundo a mesma referência bibliográfica considera-se que CaO e SiO₂ possam ser substituídos por crómio. O metal pode ainda ocupar espaços diferentes consoante as configurações cristalinas do mineral [9,39].

A distribuição de crómio nas diferentes fases mineralógicas encontra-se sumariada nas tabelas 2.6 e 2.7, segundo os resultados de D. Stephan *et al.* 1999.

Tabela 2.6 – Conteúdo de crómio por fase de clínquer (%mássica) (adaptado de [29]).

Tipo Clínquer	Concentração Cr (ppm)	Alite C ₃ S	Belite C ₂ S	C ₃ A	C ₄ AF
Clínquer Portland	0,0	64,4	16,4	4,3	13,9
Clínquer Portland	1,0	66,3	16,9	4,2	12,9
Clínquer Portland	25,0	21,9	61,6	3,6	12,8

Embora seja conhecida a reação de formação de cada fase mineralógica, a presença de outros óxidos na sua composição pode ser justificada por contaminações, como se verifica na tabela 2.7.

Relativamente ao C₃A e C₄AF, D. Stephan *et al.* 1999 documenta a ausência de evaporação dos metais pesados e as concentrações muito elevadas desses metais, incluindo o

crômio, provocaram defeitos na estrutura cristalina do mineral. Para a fase C_3A , as concentrações muito elevadas de crômio resultaram na identificação de compostos de hexavalência e trivalência, pelo que é sugerido que estes sejam responsáveis pela lixiviação de crômio hexavalente [41].

Tabela 2.7 – Composição de fases em clínquer de cimento Portland (adaptado de [29]).

	Fase	CaO (%)	SiO ₂ (%)	Al ₂ O ₃ (%)	Fe ₂ O ₃ (%)	MgO (%)	K ₂ O (%)	Cr ₂ O ₃ (%)
Controlo	C₃S	69,8	26,5	1,2	0,5	1,5	0,5	
	C₂S	61,2	33,5	1,7	1,3	0,6	1,7	
	C₃A	35,2	6,1	11,4	9,2	9,2	3,6	-
	C₄AF	47,3	5,7	17,8	5,6	5,6	0,9	
Cr 25,0 ppm	C₃S	70,4	23,9	1,5	1,2	1,0	0,4	1,7
	C₂S	61,5	27,3	2,5	2,5	0,7	1,5	5,2
	C₃A	55,8	9,2	21,6	8,3	2,3	1,5	1,9
	C₄AF	49,1	5,2	20,1	20,1	3,6	0,1	1,8
	K₂Cr₂O₇/ K₂CrO₄	5,5	3,7	0,0	0,7	0,1	37,5	52,4

A produção de clínquer sujeito a diferentes atmosferas e a adição de quantidades de lamas de galvanização como matéria-prima permitiram compreender a possível libertação de metais pesados do clínquer. Os resultados obtidos através de três métodos diferentes são apresentados por Y. Chen *et al.* 2012 e dispõem-se nas figuras seguintes.

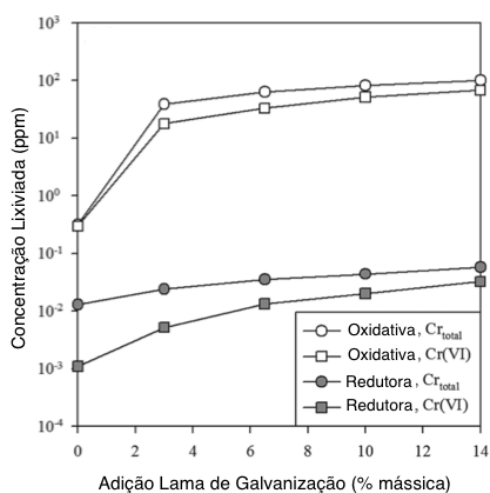


Figura 2.4 – Concentração de crômio total e hexavalente determinada com recurso à lixiviação com água destilada [39].

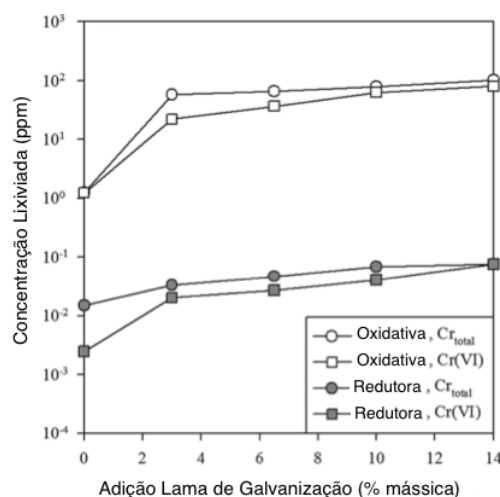


Figura 2.5 – Concentração de crômio total e hexavalente determinada com recurso à lixiviação com chuva ácida sintética [39].

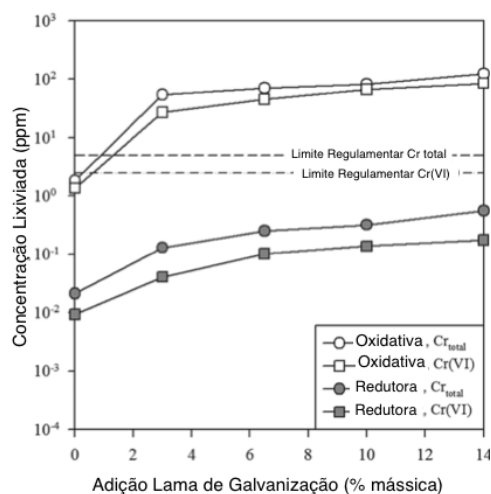


Figura 2.6 – Concentração de crômio total e hexavalente determinada com recurso à lixiviação com solução de ácido acético (TCLP) [39].

Observando as figuras, é possível concluir que os clínqueres produzidos sob atmosfera oxidativa registaram concentrações de aproximadamente 120 ppm, significativamente elevadas na lixiviação via TCLP [39].

O comportamento do crômio no processo de clinquerização e hidratação de cimento foi igualmente estudado por S. Sinyoung *et al.* 2011. Os resultados apresentados são concordantes com o anteriormente descrito, concluindo-se que a presença de crômio inibe as reações entre CaO, SiO₂ e Al₂O₃ presentes no cru para formar as fases do clínquer. São formados novos compostos com os diferentes estados de oxidação integrados [8].

A formação destes novos compostos pode ser considerada consumidora de CaO dada a existência de cálcio na sua composição. Segundo S. Sinyoung *et al.* 2011, a alite apresenta cristais angulares e a belite arredondados. Os cristais de C₃A apresentavam-se sob a forma de agulha enquanto que a forma dos cristais de C₄AF era indefinida [8].

X. Li *et al.* 2014 [6] descreve que para concentrações de crómio de 10% em peso não se verificaram alterações na estrutura cristalina de C₃A mas verifica-se a formação de compostos com crómio na sua constituição, resultados uma vez mais concordantes com D. Stephan *et al.* 1999 [41].

Relativamente às concentrações de crómio no clínquer, por exemplo a quantidade de crómio total determinada em clínqueres estudados por M. Frías e M.I. Sánchez Rojas, 2002 foi de 20 a 80 ppm e 0,1 a 7,5 ppm relativamente a crómio hexavalente [5].

A quantidade de crómio total e hexavalente em seis clínqueres diferentes estudados por S.S. Potgieter *et al.* 2003 e determinados por métodos diferentes resume-se na tabela 2.8 [35]. Ao observar a tabela verifica-se que o método de digestão com HNO₃ apresenta concentrações elevadas de crómio total e crómio hexavalente.

Tabela 2.8 – Concentrações de crómio total e crómio hexavalente de seis amostras de clínquer (adaptado de [35]).

Clínquer	Conc. Cr total (ppm) Digestão HNO ₃	Conc. Cr total(ppm) Digestão HNO ₃ e Na ₂ CO ₃	Conc.Cr (VI) (ppm) Extração HNO ₃	Conc. Cr (VI) (ppm) Extração HNO ₃ e Na ₂ CO ₃	Cr(VI)/Cr total (%)	
					Na ₂ CO ₃	H ₂ O
1	165,00 ± 9,00	144,00 ± 10,0	124,0 ± 6,2	10,2 ± 0,9	80,6	8,0
2	179,00 ± 8,60	186,00 ± 7,30	69,2 ± 3,1	18,1 ± 2,8	37,3	26,0
3	94,50 ± 5,30	84,00 ± 6,60	66,6 ± 3,1	9,72 ± 0,70	79,7	14,6
4	124,00 ± 6,50	126,000 ± 5,50	34,3 ± 1,1		27,5	n.d.
5	93,00 ± 4,80	96,50 ± 3,00	48,6 ± 2,1	4,72 ± 1,30	51,2	9,6
6	108,00 ± 8,30	124,00 ± 10,00	39,7 ± 2,2	5,4 ± 1,70	34,0	13,6

As amostras de clínquer analisadas por P. Pipilikaki *et al.* 2005 não revelaram alterações na concentração de crómio total quando o combustível utilizado se tratava de combustível derivado de pneus ou mesmo no clínquer sem usar este tipo de combustível, registando-se o valor de 0,007 % (70 ppm) de crómio total nas amostras [44].

Foram também estudados clínqueres de diferentes países e produzidos cimentos CEM II/B-LL 32,5 R a partir destes, de modo a estudar a quantidade de crómio hexavalente lixiviado pelas amostras segundo o método da norma EN 196-10 [45].

Tabela 2.9 – Crómio hexavalente em clínqueres de diferentes países (adaptado de [45]).

Clínquer	País	Moagem	Cr(VI) (ppm)
1	Itália	Industrial	9,10
2	Itália	Industrial	8,45
3	Espanha	Laboratorial	6,67
4	Itália	Laboratorial	14,12
5	China	Laboratorial	7,41

O clínquer laboratorial italiano apresenta, segundo a tabela 2.9, a concentração mais elevada das cinco amostras.

Ainda no mesmo artigo bibliográfico são descritos ensaios sobre outro clínquer, denominado A, variando apenas o local de recolha na fábrica e onde os valores determinados pelo método descrito na norma não excedem 2 ppm. Contudo, o método de cromatografia iónica determina valores superiores ao limite da diretiva com exceção de um [45].

No que respeita o mecanismo de libertação de crómio hexavalente, o estudo levado a cabo por M. Magistri e D. Padovani, 2006 menciona a possibilidade de algumas fases do clínquer imobilizarem cromatos na ausência de gesso ao reagirem com a água, onde os produtos da hidratação são responsáveis pela imobilização. Concluíram que ambos C_3A e C_4AF imobilizam cromatos e a etringite na presença de gesso aprisiona menores quantidades. Esta imobilização é reversível, ou seja, se a concentração de sulfatos aumentar o equilíbrio desloca-se no sentido da formação de etringite e o crómio imobilizado é libertado para a solução [46].

Com o objetivo de investigar a imobilização/libertação de cromatos por C_4AF produzido sinteticamente, puro e aquando da adição de gesso e de estudar o efeito da imobilização de C_3A hidratado e etringite, M. Magistri e D. Padovani, 2006 indicam ainda que na presença de gesso estas fases formam etringite que apresenta baixa tendência para imobilização [46]. A concentração de crómio varia com a adição de diferentes percentagens de gesso. Este estudo incide igualmente sobre a adição de um agente redutor que diminui a concentração de crómio lixiviado, um tema abordado mais adiante.

L. Hills *et al.* 2007 documenta um valor mínimo de 16,5 ppm, médio de 67,2 ppm e máximo de 97,0 ppm de crómio, segundo um estudo belga sobre clínqueres [34].

Em todas as experiências realizadas por M. Monceková *et al.* 2016 é utilizado clínquer oriundo da Eslováquia e a sua composição química foi determinada através de DRX, descrita na tabela 2.10 [36].

Tabela 2.10 – Composição mineralógica de clínquer via DRX [36].

Fase	(%)
C_4AF	11,9
C_2S	8,5
C_3S	76,6
C_3A	3,0

A determinação da concentração de crómio hexavalente deste clínquer em função da adição de gesso encontra-se sumariada na tabela 2.11. Ao observar o comportamento da concentração de $Cr(VI)$ em função da adição de gesso constata-se a tendência para o aumento da concentração do metal com a adição de gesso. Note-se que o clínquer puro (isento de sulfatos) lixiviou 0,27 ppm de $Cr(VI)$.

Tabela 2.11 – Concentração de Cr(VI) presente na mistura de clínquer com gesso (adaptado de [36]).

SO ₃ (%)	CaSO ₄ ·2H ₂ O (%)	Cr(VI) (ppm)
0,00	0,00	0,27
1,18	2,00	12,44
1,77	3,00	11,46
2,36	4,00	12,64

De uma forma geral, embora o clínquer seja um material com características normalizadas, a influência destas no comportamento da concentração de crómio hexavalente não permite retirar conclusões generalizadas. A determinação da concentração de crómio hexavalente provável conhecendo uma ou mais características do clínquer não é direta, porém, revela-se pertinente compreender as interações entre o clínquer na sua generalidade e o metal.

2.4.6 Crómio, constituintes principais, secundários e aditivos

Mediante o descrito no subcapítulo 2.3.2, os constituintes principais e secundários são adicionados em diferentes proporções tendo em conta o tipo de cimento a ser produzido, onde se confirma a presença de metais pesados, nomeadamente o crómio.

Enunciam-se algumas referências bibliográficas que abordam as concentrações de crómio. Por exemplo, a análise química às cinzas utilizadas como aditivo para o estudo elaborado por M. A. Trezza, A.N. Scian, 2000 registou 737 ppm de crómio total [10].

A presença de crómio em cinzas de alto forno foi verificada em todas as amostras estudadas por S Bodaghpour *et al.* 2012, onde, em duzentas e setenta e sete amostras a concentração máxima de crómio foi 1,29 ppm [11].

Na fábrica de cimento de Lukavac, na Bósnia foi determinada a concentração de crómio de 1,994 ppm em cinzas, 0,134 ppm na escória e 0,002 ppm no gesso [15].

A adição de calcário, segundo S. Bodaghpour *et al.* 2012, modifica a interação entre Cr e C₃A na formação de Cr-ettringite [11].

O gesso é adicionado aos restantes constituintes e contribui para a aquisição de propriedades físicas e químicas importantes no cimento, sendo que a quantidade de crómio hexavalente solúvel depende do tipo [47] e da quantidade de gesso.

Segundo E. Erdem *et al.* 2011 o gesso apresenta uma concentração de crómio solúvel de 1,1 ppm e 14,1 ppm referente à escória [12].

Na tabela 2.12 encontram-se os valores determinados para a concentração de crómio total e hexavalente no gesso consoante os métodos utilizados pela referência bibliográfica [35], referindo que em amostras naturais a forma oxidada mais comum é a trivalente.

Para D. Padovani *et al.* 2006 tanto o gesso como a escória não revelaram valores concentrações de crómio hexavalente segundo o método EN 196-10 nem através de

cromatografia iônica. No entanto, o gesso apresentou 53 ppm e a escória 10 ppm de crômio total quando analisados via ICP [46].

Tabela 2.12 – Concentrações de crômio total e crômio hexavalente no gesso (adaptado de [35]).

	Conc. Cr total (ppm) Digestão HNO ₃	Conc. Cr total (ppm) Digestão HNO ₃ e Na ₂ CO ₃	Conc. Cr (VI) (ppm) Extração HNO ₃	Conc. Cr (VI) (ppm) Extração HNO ₃ e Na ₂ CO ₃
Gesso	1,20±0,21	1,27±0,06	0,23±0,21	2,31±1,0

Hills *et al.* 2007 documenta, segundo ATHIL, 2003 a concentração de crômio total no gesso num intervalo de 3,3 a 33 ppm [34].

O aumento de sulfato de cálcio diminui a imobilização de crômio nos produtos de hidratação [36]. Se a concentração de sulfatos aumentar a formação de etringite é favorecida e o crômio imobilizado é libertado para a solução e segundo o mesmo estudo, o gesso apresentou 53 ppm e a escória 10 ppm de crômio via ICP [45].

Um estudo levado a cabo por M. Magistri *et al.* 2007 refere que a quantidade de cromatos lixiviados do clínquer e do cimento produzido a partir do mesmo clínquer pode ser diferente dada a influência do gesso.

Dados os diferentes tipos de sulfato de cálcio, mais concretamente bassanite, gesso e anidrite que são característicos pela sua solubilidade, quando se verifica a presença de bassanite, a imobilização de crômio é menor, ou seja, quanto mais rápido o processo de solubilização do sulfato de cálcio maior a concentração de crômio em solução [47].

Assim, a adição de constituintes principais, secundários e aditivos contribuem de formas distintas para o aumento da concentração de Cr(VI) no produto final, uns constituintes contribuem mais, outros menos e de formas distintas.

2.4.7 Crômio e a Moagem

A moagem tem como objetivo atingir a finura e/ou granulometria desejadas tendo em conta que se trata de uma propriedade de elevada importância também na lixiviação de crômio solúvel em água [48]. Os corpos moentes (bolas) dos quais os moinhos de cimento estão munidos, têm diferentes tamanhos consoante a câmara do moinho e a sua composição metálica variará consoante o fornecedor.

Antigamente estimava-se que o uso de corpos moentes com origem numa liga 17-28% de crômio contribuísse para o aumento no dobro do crômio hexavalente no cimento quando comparado com a quantidade contida no clínquer original, mas, atualmente a diminuição na utilização de agentes de moagem com este metal contribuiu para que esta fonte de contribuição se revele a menos provável [33, 37].

No entanto, segundo L. Hills *et al.* 2007, as condições de ventilação de ar, a humidade da desidratação de gesso, a água de arrefecimento e os agentes de moagem em conjunto com pH elevado favorecem termodinamicamente a oxidação de crómio [34].

M. Magistri *et al.* 2007 na produção laboratorial de C₃A seguida do estudo da imobilização de cromatos documenta que quanto mais fino o cimento maior a reação de imobilização [47].

Assim, pode concluir-se que a moagem contribui de forma diminuta para a concentração final de Cr(VI).

2.4.8 Crómio e o Cimento

Consoante o tipo de cimento a produzir, a composição deste varia segundo a quantidade de cada constituinte e pode ser consultado no subcapítulo 2.3.2 na figura 2.2. A presença de crómio verifica-se em cada etapa de produção, mas será maior ou menor mediante a composição em clínquer, por se tratar de um dos componentes principais de maior contribuição para a presença de crómio no cimento.

Por exemplo, M. Frías *et al.* 1995 ao estudar trinta cimentos espanhóis, documentou para o cimento CEM I valores de crómio total entre 20 ppm e 100 ppm e para crómio solúvel entre 2,7 e 10,8 ppm. Para cimentos do tipo II registou valores de crómio total entre 34 ppm e 106,7 ppm e Cr(VI) solúvel entre 0,9 ppm e 7,8 ppm [48].

Relativamente a cimentos importados para o país onde foi elaborado o estudo, a concentração total de crómio variou entre 40,2 e 93,8 ppm e no caso de crómio solúvel entre 5,8 e 24,2 ppm [48].

No que respeita o estudo elaborado por M. Frías *et al.* 1995, os cimentos do tipo I revelaram concentrações de crómio solúvel superiores aos cimentos do tipo II (embora sejam adicionados materiais pozolânicos) devido à composição do cimento do tipo I rondar os 95% de clínquer, concluindo ainda a ausência de relação direta entre a concentração de crómio total e crómio hexavalente [48].

D. Padovani *et al.* 2006 estudou a presença de crómio em clínqueres de diferentes países segundo a norma EN 196-10 (executando a extração segundo o anexo informativo C pertencente a esta) em produções industriais e laboratoriais e tendo também estudado a influência da produção de cimentos a partir desses clínqueres [45]. A tabela 2.13 sumaria os valores experimentais da referência bibliográfica.

As concentrações de crómio hexavalente variam em função do país de origem, com tipo de cimento e com o tipo de moagem tendo sido registado o valor máximo de crómio (15,65 ppm) referente a um clínquer italiano de moagem laboratorial.

Tabela 2.13 – Resultados de Cr(VI) obtidos segundo EN 196-10 para clínqueres de diferentes países e cimentos produzidos a partir destes (adaptado de [45]).

Material	País	Moagem	Cr(VI) (ppm)
Clínquer 1	Itália	Industrial	9,10
Clínquer 1 – CEM II/A-LL 42,5	Itália	Industrial	10,40
Clínquer 2	Itália	Industrial	8,45
Clínquer 2 – CEM II/A-LL 42,5 R	Itália	Industrial	10,20
Clínquer 2 – CEM I 52,5 R	Itália	Industrial	12,30
Clínquer 2 – CEM I 52,5 R	Itália	Industrial	12,00
Clínquer 3	Espanha	Laboratorial	6,67
Clínquer 3 – CEM I 52,5 R	Espanha	Laboratorial	6,35
Clínquer 4	Itália	Laboratorial	14,12
Clínquer 4 – CEM I 52,5 R	Itália	Laboratorial	15,65
Clínquer 5	China	Laboratorial	7,41
Clínquer 5 – CEM I 52,5 R	China	Laboratorial	7,92

A referência bibliográfica mencionada optou ainda por recolher um clínquer, que nomeia como clínquer A (caracterizado na tabela 2.14) a partir do qual determinou a concentração de Cr(VI) segundo EN 196-10, segundo o anexo informativo C da norma. Para este clínquer foram determinados valores de Cr(VI) entre 1,56 e 1,98 ppm e 1,54 e 2,10 ppm através de cromatografia iónica.

Foram também produzidos CEM I 52,5 R (adicionando ao clínquer A 5% de gesso) de onde resultaram valores de concentração de Cr(VI) entre 4,26 e 4,85 ppm e para CEM II/A-S 32,5 R 3,69 ppm. Para os mesmos cimentos, segundo o método de cromatografia iónica determinou-se um intervalo entre 4,34 e 5,12 ppm e 4,10 ppm de Cr(VI), respetivamente [45].

Tabela 2.14 – Composição química e mineralógica do clínquer A estudado pela referência [45].

Clínquer A	
Perda ao fogo	0,48%
SiO₂	21,78%
Al₂O₃	5,73%
Fe₂O₃	3,30%
CaO	65,45%
MgO	1,77%
SO₃	0,53%
Cal livre	0,57%
C₃S	57,63%
C₂S	19,06%
C₃A	9,61%
C₄AF	10,04%

A concentração de crómio em cimentos australianos e suecos foi determinada num intervalo de 0,2 a 20 ppm. Segundo M. Trezza *et al.* 2007 pode existir imobilização de crómio

hexavalente nos diferentes produtos de hidratação do cimento dado que o metal pesado oxidado se encontra presente na formação dos diferentes cristais. Essa presença pode resultar em mecanismos de adição (Cr-C-H-S na hidratação de C_3S), substituição (Cr-ettringite e *monochromealuminat*e na hidratação de C_3A) e ainda precipitação em novos compostos (cromato de cálcio) [49].

As concentrações de crómio total e hexavalente (via *Toxicity Characteristic Leaching Procedure (TCLP)*) documentadas por L. Hills *et al.* 2007 num conjunto de noventa e quatro amostras de cimento apresentam-se na tabela 2.15 [34].

Tabela 2.15 –Concentração de crómio total e hexavalente em 94 amostras de cimento (adaptado de [34]).

	Cr Total (ppm)	Cr(VI) TCLP (ppm)
Intervalo	25-422	0,07-1,54
Média	76	0,54

A mesma referência cita uma fonte datada de 2003 onde são sumariadas as concentrações de crómio total e Cr(VI) solúvel em água. Na tabela 2.16 encontram-se resumidas as concentrações de crómio total e hexavalente em cimentos de diferentes países.

Tabela 2.16 – Concentração de Cr Total e Cr(VI) em cimentos de diferentes países (adaptado de [34]).

Cimento		Cr Total (ppm)	Cr(VI) solúvel em água (ppm)
141 cimentos testados em 1963		NA	6-11,7
Cimentos Portland		NA	1-30
Cimentos oriundos de diferentes países europeus		0,003-20	NA
EUA/Canada		<0,004-1,42	NA
EUA		0,3-6,9	NA
Austrália		<0,1-5,2	NA
Ásia		3,6-25,1	NA
Suécia		38-173	2-15
Espanha	Tipo I	20-100	NA
	Tipo II	34-106,7	0,9-7,8
Dinamarca		20-100	0,9-7,8
		35-60	1-5
Noruega		42-173	6-40
Finlândia		48-80	5-17
Reino Unido		57-80	3-4
Alemanha (Oeste)		64-80	5-12
		56-75	1-13
Alemanha (Este)		23-43	NA
Alemanha		<0,1-20,3	NA
França		57-102	1-9
Itália		48-71	1-4

Face ao apresentado nas tabelas 2.15 e 2.16 é notória a variação das concentrações de crómio podendo interpretar-se essa variação como uma consequência das diferentes localizações geográficas (das diferentes fontes de matéria-prima) e condições processuais.

Na tabela 2.17 descreve-se a caracterização do clínquer que deu origem ao cimento estudado por M. Magistri *et al.* 2007. Numa primeira abordagem, o rácio alumina e óxido de ferro elevado previa uma elevada quantidade de aluminato tricálcico, comprovada posteriormente através de DRX. Assim, o cimento produzido com este clínquer lixiviou cerca de 10 a 20 ppm de cromatos solúveis e, de acordo com a diretiva europeia, são valores muito elevados.

Tabela 2.17 – Caracterização de clínquer (adaptado de [47]).

Caracterização Clínquer			
Análise Química		XRD/Rietveld	
Perda ao fogo	0,21%	C₃A	17,1%
SiO₂	20,60%	C₄AF	2,2%
Al₂O₃	6,26%	C₃S	69,2%
Fe₂O₃	2,57%	C₂S	8,7%
CaO	65,83%		
MgO	1,30%		
Cal livre	0,46%		
SO₃	0,73%		

Os resultados experimentais apresentados na figura 2.7, obtidos por M. Magistri *et al.* 2007 permitem concluir que um cimento com a elevada finura representa uma reatividade elevada em todas as fases, incluindo o C₃A, o que resulta na baixa libertação de cromatos derivada da elevada imobilização por parte dos aluminatos hidratados. O aumento da adição de gesso provocou a formação de mais etringite e menos aluminatos hidratados razão pela qual a libertação de cromatos é superior [47].

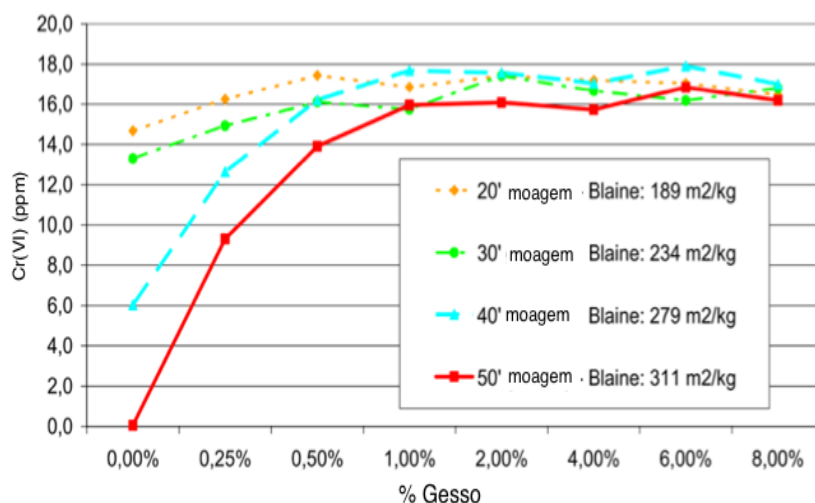


Figura 2.7 – Cr(VI) lixiviado da amostra cimento em função da percentagem de gesso [47]

E. Erdem *et al.* 2011 determinou com recurso a três métodos de digestão as concentrações de crómio total e Cr(VI) nos cimentos CEM I 42,5 R, e CEM IV/B (P) 32,5 N

produzidos na fábrica Denizli, na Turquia. A caracterização dos cimentos apresenta-se na tabela 2.18 e as concentrações de crómio obtidos apresentam-se na tabela 2.19.

Segundo a referência bibliográfica, o crómio surge nos cimentos como resultado da contaminação do processo de fabrico, não só por estar contido nas matérias-primas, mas também devido às condições de operação do forno, ao material refratário e aos agentes de moagem [12].

Tabela 2.18 – Caracterização de cimentos produzidos na fábrica Denizli, na Turquia (adaptado de [12]).

Componentes (%mássica)	CEM I 42,5 R	CEM VI/B (P) 32,5N
SiO₂	18,89	34,23
Al₂O₃	4,33	9,12
Fe₂O₃	4,48	4,30
CaO	64,49	37,39
MgO	1,9	2,0
SO₃	3,11	1,45
Na₂O	0,24	1,37
K₂O	0,63	2,37
Cl⁻	0,0005	0,05
Ad. Pozolánicas	-	46
Perda ao fogo	1,34	7,51

A mesma referência bibliográfica refere ainda que o comportamento do crómio em solução aquosa é caracterizado por um lado pelo seu estado de valência e por outro pelo seu comportamento anfotérico. Em meio alcalino (pH>11), o Cr(VI) encontra-se na forma de cromato CrO₄⁻ (altamente solúvel) e em meio ácido existe sob a forma solúvel de CrOH²⁺ [12].

Tabela 2.19 – Resumo dos resultados obtidos com recurso a métodos de digestão diferentes (adaptado de [12]).

Método	CEM I 42,5 R	CEM VI/B (P) 32,5 N
Cr total (ppm)		
Digestão HNO₃	190,4	56,2
Cr (VI) total (ppm)		
Digestão NaCO₃	144,2	36,2
Cr (VI) (ppm)		
Extração H₂O	17	4,5

Relativamente aos tipos de cimento CEM I, CEM II, CEM III e CEM V que foram objeto de estudo para a determinação do conteúdo de crómio total e hexavalente em cimentos, por A. Ešťoková *et al.* 2012, o crómio total foi determinado via FRX e o crómio solúvel segundo o método normalizado EN 196-10.

A caracterização dos cimentos estudados por A. Ešťoková *et al* apresenta-se nas tabelas 2.20 e 2.21.

Tabela 2.20 – Composição química dos cimentos estudados por [4]

Óxidos (%mássica)	CEM I 42,5N	CEM II/A-S 42,5N	CEM III/A 32,5N	CEM V/A (S-V) 32,5R
MgO	3,823	4,230	6,317	3,751
Al₂O₃	4,390	4,313	5,444	9,571
SiO₂	19,65	20,97	28,78	37,91
SO₃	3,171	3,082	2,716	3,577
K₂O	0,583	0,529	0,526	1,003
CaO	58,15	55,86	48,41	40,06
Fe₂O₃	3,245	2,643	1,706	2,205
TiO₂	0,212	0,217	0,236	0,324
P₂O₅	0,093	0,081	0,055	0,141

Tabela 2.21 – Concentração de crómio total, hexavalente lixiviado e o rácio entre estes [4].

	Cr Total (ppm)	Cr(VI) (ppm)	Rácio (%mássica)
CEM I 42,5N	178,5	2,46	1,38
CEM II/A-S 42,5N	192,3	1,26	0,66
CEM III/A 32,5N	215,8	0,66	0,31
CEM V/A (S-V) 32,5R	257,3	0,50	0,19

Dos demais cimentos apresentados, o CEM I é o cimento cuja composição é maioritariamente clínquer e os restantes cimentos estudados incluem outros componentes como pozolanas, cinzas volantes e/ou escória de alto forno [4].

A concentração de crómio solúvel no cimento depende da composição de clínquer no cimento. A amostra de CEM I, que tem o teor mais elevado de crómio (VI), contém apenas clínquer como importante fonte de crómio. Os tipos de cimento CEM III e CEM V contêm o menor teor de clínquer, mas apresentam uma quantidade elevada de escória, onde a concentração de crómio solúvel (VI) é menor para estas amostras [4].

A presença de crómio promove distorções na estrutura cristalina (como referido anteriormente) pois as ligações Cr-O são mais fracas que as ligações Ca-O, o que explica o aumento do calor de hidratação [11].

Sabe-se que CrO_4^{2-} consegue substituir SO_4^{2-} (sulfatos) formando crómio-etringite (Cr-etringite) amarelada, uma vez que muitos iões de CrO_4^{2-} se juntam na formação desta durante a hidratação. A presença de CaCO_3 modifica a interação entre Cr e C_3A e ainda a formação de Cr-etringite.

No que respeita o tipo de cimento Portland de calcário este metal torna mais lenta a hidratação do cimento, um efeito consequente da interação de crómio e dos componentes do cimento Portland [11].

Sabe-se ainda que o C_3A é o mineral mais reativo na presença de água requerendo a adição de gesso. A formação de etringite, um produto da hidratação, demonstra potencial para imobilizar íons Cr para além de poder substituir o grupo SO_4^{2-} por CrO_2^{2-} e ainda Al^{3+} por Cr^{3+} (dada a igualdade de cargas e a semelhança de raios iónicos) [6,7].

Um estudo com características semelhantes ao de A. Estokova *et al.* 2016 foi realizado em cimentos espanhóis no qual a quantidade de crómio total variou entre 20 e 110 ppm e o crómio hexavalente solúvel em água entre 0,9 e 24 ppm, traduzindo-se numa pequena fração de Cr(VI) total nos cimentos [38].

Os resultados experimentais obtidos por A. Estokova *et al.* 2016 localizam-se num intervalo de crómio total entre 173,2 e 218,5 ppm via FRX, 0,23-3,19 ppm pelo método EN 196-10, entre 2,0-5,78 ppm segundo o método de dissolução em solução Britton-Robinson e entre 8,87-16,25 ppm, dissolvendo as amostras em HCl [38]. As quatro amostras analisadas tiveram origem em diferentes produtores de cimento na República Checa e tratavam-se de amostras de cimentos do tipo I, com 95% de clínquer [38].

Segundo A. Estokova *et al.* 2016, os resultados demonstraram ainda que apenas uma pequena quantidade de crómio hexavalente foi extraído do crómio total contido nas amostras analisadas: 0,1-1,8% segundo EN 196-10, 1,15-3,24% segundo Britton-Robinson e 4,22-7,58% segundo HCl. A mesma fonte bibliográfica defende que a concentração de crómio total inclui as formas oxidadas VI e III, sendo a última insolúvel [38].

Face ao apresentado, o crómio hexavalente solúvel no cimento depende maioritariamente da percentagem de clínquer (o que é indicativo da presença de concentrações superiores para cimentos do tipo I), depende também da adição de gesso e da sua interação com as fases constituintes do clínquer e respetivos produtos de hidratação.

2.4.9 Redução de cromatos – Cr(VI)

A diretiva europeia sobre cromatos (2003/53/EC) restringe a venda e o uso de cimentos com concentrações de Cr(VI) superiores a 0,0002% (2 ppm). Por norma não é possível na indústria cimenteira a redução da quantidade do conteúdo de cromato numa fase de entrada no processo. Posto isto, em 2007 constatou-se que a forma de reduzir o conteúdo de crómio hexavalente solúvel em água no cimento seria através da adição de agentes redutores aos produtos finais. Sabe-se que os agentes redutores mais utilizados na Europa são o sulfato ferroso e o sulfato de estanho [40].

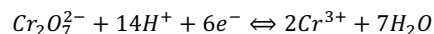
A aquisição destes agentes redutores tem um impacto considerável na economia das indústrias de cimento podendo chegar a 10-15 milhões de euros por ano [47].

A redução de crómio hexavalente a crómio trivalente consiste, de uma forma geral, em três reações oxidação-redução, nas quais são permutados eletrões. Assim, para a escolha do

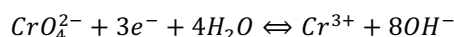
tipo de redutor devem ter-se em conta fatores como o seu poder redutor, o valor de pH a que a reação ocorre e a velocidade da reação [37].

A título de exemplo, vejamos as reações de redução que se apresentam de seguida considerando os meios ácido e básico e alguns tipos de redutores explicitados adiante.

Equação 2.1 – Reação de redução de Cr(VI) em meio ácido [37].



Equação 2.2 – Reação de redução de Cr(VI) em meio alcalino [37].



Em ambas as reações, cada átomo de crómio no estado hexavalente recebe três eletrões sendo reduzido para a forma trivalente e envolvendo iões hidrogénio e iões hidróxido para meios ácidos e básicos, respetivamente. Para cada uma destas reações, ocorre em simultâneo uma segunda reação na qual as moléculas de agente redutor doam três eletrões, recebidos pelo crómio [37].

2.4.9.1 Sulfato ferroso ($FeSO_4 \cdot nH_2O$)

O redutor sulfato ferroso surge como sulfato ferroso heptahidratado ($FeSO_4 \cdot 7H_2O$) e pode ser considerado um coproduto industrial [15]. Este redutor é solúvel em água, se presente em soluções aquosas oxida lentamente em contacto com o ar, oxida rapidamente com o aquecimento das soluções e a sua velocidade de oxidação aumenta em condições alcalinas. Os vários tipos de sulfato ferroso diferem no conteúdo de substância ativa, no tamanho das partículas e nas propriedades químicas e físicas.

A dosagem do redutor e a sua adição ao moinho envolve *stress* mecânico, térmico e químico o que pode acelerar a reação dos redutores e levar à redução da eficácia.

Segundo autores citados por L. Hills *et al.* 2007 a forma heptahidratada é particularmente eficaz se adicionada ao cimento em forma de granulado em vez de adicionado na moagem final. A forma monohidratada é menos suscetível a temperaturas elevadas e pode ser misturada com o clínquer.

A referência bibliográfica refere ainda a possibilidade de o sulfato ferroso afetar a qualidade do cimento, pois o excesso deste redutor pode resultar na diminuição da expansibilidade, da resistência e pode possibilitar o ataque interno de sulfatos. As concentrações elevadas deste redutor podem ainda fomentar a adição de água em excesso, aumentando o tempo de presa e a possibilidade de descoloração do cimento [34].

Atendendo aos resultados reportados por L. Hills *et al.* 2007, cerca 0,35% de sulfato ferroso reduziu a concentração de Cr(VI) no cimento de 20 ppm de para menos de 0,01 ppm. Contudo, as temperaturas elevadas e humidade de moagem simuladas diminuíram a capacidade de redução [34].

O agente redutor (sulfato ferroso heptahidratado) foi testado por I. Tanjić *et al.* 2011 e M. Monceková *et al.* 2016, sob a forma de pó e/ou sob a forma de solução aquosa e os resultados foram determinados pelo método da reação de Cr(VI) com s-difenilcarbazida após o procedimento descrito na norma EN 196-10 [14,35]. A tabela 2.22 sumaria os resultados documentados no estudo de I. Tanjić *et al.* 2011 na presença do agente redutor sob a forma aquosa. Verifica-se que a adição do agente redutor apresenta graus de redução elevados.

Tabela 2.22 – Resultados da redução de crómio hexavalente mediante a adição de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (adaptado de [15]).

Concentração de Cr(VI) no cimento (ppm)			
Dosagem $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (%)	Antes da adição do agente	Depois da adição do agente	Grau de redução de Cr(VI) (%)
2,0	5,18	0,21	96
2,0	6,10	0,25	96
2,0	5,10	0,19	96,3
1,8	5,30	0,27	96,5

E. Erdem *et al.* 2011 estudou a remoção de Cr(VI) solúvel através da adição de sulfato ferroso heptahidratado (HH), sulfato ferroso monohidratado (MH e MH* - calcinado) e lenhina (SL), assim como a adição de misturas de diferentes rácios dos redutores em causa. As figuras seguintes ilustram o comportamento da concentração de crómio hexavalente em função da dosagem de redutor [12].

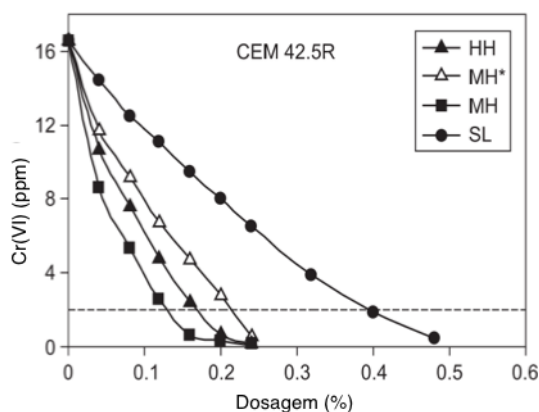


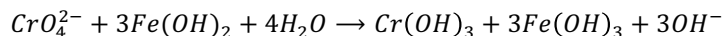
Figura 2.8 – Variação da concentração de Cr(VI) mediante a adição de diferentes tipos de redutor no cimento I 42,5 R (adaptado de [12]).

Note-se que o cimento analisado na figura 2.8 apresenta uma concentração de Cr(VI) muito elevada e, consoante o tipo de redutor, a dosagem de agente redutor necessária para que a concentração de Cr(VI) seja inferior ao limite imposto pela diretiva europeia varia.

Um estudo realizado por M. Monceková *et al.* 2016 refere que o mecanismo de reação de sais de ferro pode ser considerado assim que o cimento (previamente moído com o agente redutor) é misturado com água etapa na qual os cromatos e os sais ferrosos são libertados para a solução aquosa, ao passo que o pH do meio aumenta devido à hidratação do cimento [36].

Pode considerar-se que os iões Fe^{2+} formam hidróxidos insolúveis, o seu potencial de redução diminui (particularmente na situação em que o pH aumenta e o potencial de redução diminui mais rapidamente que o potencial redox de Cr^{6+}) e Fe(OH)_2 torna-se um forte agente redutor. E ainda, os cromatos solúveis são reduzidos a Cr(OH)_3 . A equação da reação de redução apresenta-se de seguida [14,35].

Equação 2.3 – Reação de redução de crómio hexavalente na presença do redutor sulfato ferroso [36].



A tabela 2.23 referente a resultados obtidos por M. Monceková *et al.* 2016, documenta o comportamento da concentração de crómio hexavalente quando adicionadas diferentes dosagens de sulfato ferroso heptahidratado.

Tabela 2.23 – Concentração de crómio hexavalente nas misturas de clínquer com sulfato ferroso heptahidratado adicionado sob a forma de solução aquosa (adaptado de [36]).

SO₃ (%)	FeSO₄·7H₂O (%)	Cr(VI) (ppm)
0,00	0,00	0,27
0,10	0,34	0,06
0,20	0,69	0,05
0,30	1,03	0,05
0,40	1,38	0,06
0,50	1,72	0,06

Perante os dados apresentados na tabela 2.23, a adição do agente redutor resultou na deteção de concentrações inferiores à concentração de Cr(VI) presente no clínquer “puro”.

Relativamente à adição de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ sob a forma de pó, este foi previamente moído e peneirado. Os resultados obtidos por M. Monceková *et al.* 2016 e apresentados na tabela 2.24 mostram uma relação entre o tamanho das partículas do agente redutor e a quantidade de Cr(VI) lixiviado.

Tabela 2.24 – Relação entre o tamanho das partículas de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ e a concentração de Cr(VI) (adaptado de [36]).

Tamanho das partículas (µm)	Cr(VI) (ppm)
63-100	0,06
100-250	0,46
250-400	0,49
400-500	0,53

A quantidade de agente redutor utilizada para as diferentes misturas foi a mesma e, segundo a referência bibliográfica, confirma-se que quanto maior o tamanho da partícula pior a redução de crómio hexavalente. As causas apontadas para este acontecimento envolvem a formação de uma camada de Fe^{3+} que envolve o centro do agente redutor ou o bloqueio do acesso da água a partes não oxidadas da partícula [36].

2.4.9.2 Sulfato de Magnésio

Os compostos de magnésio são mais estáveis que os compostos ferrosos no cimento desidratado, quando expostos a elevadas temperaturas e detêm elevada eficiência na redução de cromatos.

L. Hills *et al.* 2007 documenta o estudo elaborado por Klemm (1994) onde um clínquer com 19,7 ppm de Cr(VI) moído num moinho laboratorial com 5% de gesso e 0,75% de sulfato de magnésio resultou no valor de 0,0 ppm se crómio hexavalente solúvel depois da lixiviação[34].

2.4.9.3 Sais de Estanho

O sulfato de estanho suporta temperaturas relativamente elevadas sem se degradar, permite a sua adição à moagem final, revelou-se mais estável que o sulfato ferroso quando armazenado e é considerado mais eficiente se adicionado em baixas dosagens [34].

A utilização de sais de estanho é descrita por Magistri e Padovani, 2005 como a de maior eficiência por comparação com a utilização de sais ferrosos pois têm maior estabilidade e maior duração de redução ao longo do tempo. No entanto, estes e outros autores apontam os custos elevados e a disponibilidade diminuta deste redutor nos mercados como desvantagens para a sua utilização [12, 37].

Um método documentado por M. Magistri e D. Podovani, 2005 e referenciado por L. Hills *et al.* 2007, é descrito como uma emulsão tripla envolvendo a solução aquosa do agente redutor numa emulsão composta por um solvente orgânico, ambos dispersos numa segunda solução aquosa. O solvente aquoso funciona como uma barreira impeditiva para o contacto entre o agente redutor e o oxigénio atmosférico, prevenindo a redução do seu desempenho com o tempo [33,49].

M. Magistri e D. Podovani, 2005 realizaram ensaios industriais que consistiram na adição dos dois tipos de redutores líquidos e estudaram a diferentes tipos de cimento e moagem. Os resultados encontram-se sumariados na tabela 2.25.

Tabela 2.25 – Exemplos de ensaios industriais com redutores da família M.A.P.E/Cr (adaptado de [37]).

Tipo de Cimento	Tipo de redutor	Dosagem	Concentração de Cr(VI) no cimento (ppm)	
			Antes da adição do agente	Depois da adição do agente
CEM I 52,5 R	M.A.P.E /Cr 01	370 g/t	6,10	0,03
	M.A.P.E /Cr 02	330 g/t	7,31	0,01
CEM II/A-LL 42,5 R	M.A.P.E /Cr 01	285 g/t	4,72	0,01
	M.A.P.E /Cr 02	200 g/t	4,45	0,02

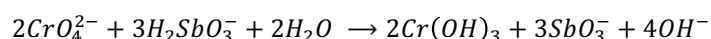
Na adição destes agentes redutores, o aditivo MA.P.E./Cr 01 é caracterizado por um método original de proteção do agente redutor da ação oxidante do ar do meio ambiente (como

anteriormente explicitado) e o MA.P.E./Cr02, é um agente redutor Cr (VI) e também um excelente aditivo de moagem [37]. Verifica-se um desempenho de redução superior na utilização do segundo redutor face ao primeiro e uma necessidade de dosagem inferior.

2.4.9.4 Outros sais

Segundo I. Tanjić *et al.* 2011, do ponto de vista termodinâmico o antimónio trivalente (Sb(III)) é um forte agente redutor em soluções de níveis elevados de pH e pode reduzir o Cr(VI) presente na mistura de cimento e água, mediante a seguinte equação:

Equação 2.4 - Reação de redução de crómio hexavalente na presença do redutor ácido antimónio [15].



Face ao documentado por I. Tanjić *et al.* 2011, ao comparar com sais ferrosos, os compostos Sb (III) têm propriedades ácidas mais fracas. Esta é uma vantagem interessante, porque a reação com cal livre acontece, evitando qualquer perda de eficácia durante a moagem ou armazenamento do cimento, mesmo no caso de elevado teor de cal livre e elevado nível de humidade [15].

Como resultado, o desempenho de redução do antimónio (III) não é afetado pela humidade e temperaturas elevadas de trituração ou armazenagem. As propriedades redutoras do antimónio (III) permanecem inalteradas mesmo depois de mais de um ano [15].

Os resultados referentes à adição de diferentes dosagens de ácido antimónio, H_3SbO_3 , encontram-se sumariados na tabela 2.26.

Tabela 2.26 – Resultados da redução de crómio hexavalente mediante a adição de ácido antimónio (adaptado de [15]).

Concentração de Cr(VI) no cimento (ppm)			
Dosagem H_3SbO_3 (%)	Antes da adição do agente	Depois da adição do agente	Grau de redução de Cr(VI) (%)
0,02	7,96	2,2	72,4
0,04	7,10	0,0	100
0,04	6,95	0,1	98,6
0,04	8,05	0,1	98,8

Verifica-se que a adição do agente redutor em causa apresenta um grau de redução elevado. Este é superior ao grau de redução da adição de $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ apresentado na tabela 2.22.

Em suma, na escolha do agente redutor devem considerar-se fatores como a sua eficácia na redução do estado oxidado hexavalente, as dosagens e o seu poder redutor, quais as condições de adição, qual a fase do processo em que deve ser adicionado e qual o custo de aquisição do redutor para a indústria.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

O presente capítulo resume os materiais sobre os quais se desenvolveu o estudo das diferentes variáveis bem como os métodos aplicados para caracterização de amostras de cimentos e seus constituintes e que constam na norma NP EN 196-2. As instruções laboratoriais (IT L) resumem e adaptam ao laboratório os métodos de análise definidos pela norma.

3.1 Materiais

3.1.1 Preparação de clínquer

Os clínqueres A e B foram recolhidos na zona dos arrefecedores de satélites.

Depois de arrefecidos, os clínqueres foram moídos durante duas horas no moinho de bolas grandes e durante três horas no moinho com bolas pequenas.

O tempo de moagem foi ajustado durante a moagem do clínquer A através da verificação do resíduo de peneiração. A moagem prosseguiu até ser atingido aproximadamente 15% de resíduo para o peneiro de 45 μm . Foram moídos 40 kg de cada clínquer e não foi adicionado qualquer tipo de agente de moagem.

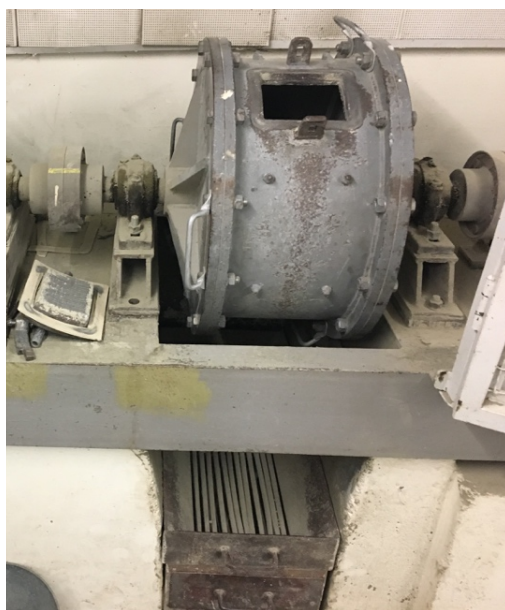


Figura 3.1 – Moinho com bolas de grande diâmetro no seu interior.

3.1.2 Preparação de misturas de gesso e filler

Tanto para misturas de clínquer e gesso como para misturas de cimento e *filler* foram considerados os seguintes passos:

1. Secagem das amostras em estufas de 105°C ou 50°C, consoante o tipo de amostra, durante um período mínimo de quatro horas:

- 105°C – cimento, clínquer e *filler*
- 50°C – gesso

É pertinente referir que tanto o gesso como o *filler* já se encontravam com a granulometria desejada.

2. Preparação das misturas
3. Agitação no misturador;



Figura 3.2 – Misturador

O tempo de agitação no misturador foi ajustado a par com as verificações de homogeneidade das primeiras misturas. O tempo ótimo de agitação registado foi de uma hora e trinta minutos.

4. Armazenamento.

Os teores de humidade das amostras não foram registados por não serem consideradas variáveis de estudo e/ou de caracterização e de um ponto de vista produtivo não implicam alterações relevantes. As amostras foram armazenadas em sacos.

3.2 Método de análise de Cimento - Determinação do teor de crómio (VI) solúvel no cimento (EN 196-10 e IT L 04 44 03)

A norma europeia EN 196-10 – Determinação do teor de crómio (VI) solúvel no cimento adotou o princípio de análise via espectrofotómetro sendo descrito o procedimento normativo a ser seguido para avaliar a conformidade do cimento perante o limite regulamentado pela diretiva 2003/53/EC [50].

Esta norma derivou do estudo e aperfeiçoamento de métodos de determinação de diferentes países de modo a apresentar um método de referência.

Na fábrica do Outão, a instrução laboratorial é fiel ao definido pela norma EN 196-10 não tendo sido verificadas diferenças significativas.

Algumas considerações gerais pertinentes para o método de análise:

- A realização da determinação da concentração de Cr(VI) em duplicado caso essa determinação não seja objeto de controlo estatístico;
- A expressão de resultados pela média dos resultados de ensaios realizados em duplicado;
- A consideração dos resultados das determinações equivalentes se não diferirem entre si mais do que o dobro do desvio padrão da repetibilidade.

3.2.1 Reagentes

A água utilizada deve ser destilada ou desionizada.

- a) Ácido clorídrico concentrado, $\rho \approx 1,189 \text{ g/cm}^3$
- b) Solução de ácido clorídrico, 1,0 mol/l
- c) Solução de ácido clorídrico, 0,04 mol/l
- d) Acetona (CH_3COCH_3), $\rho = 0,79 \text{ g/cm}^3$
- e) Solução Indicador:

Num balão de 50 ml, dissolver 0,125g de s-difenilcarbazida em 25 ml de acetona. Perfazer o volume com acetona. A solução pode ser utilizada no prazo de uma semana se refrigerada.

- f) Padrão Base

Num balão de 1000 ml, dissolver 0,1414 g de dicromato de potássio ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) seco (secar até massa constante a $(140 \pm 5^\circ\text{C})$ em água destilada. Perfazer o volume com água destilada.

A solução tem validade de um mês e contém 50 mg de Cr(VI) num litro.

- g) Solução padrão

Transferir 50,0 ml de padrão base para o balão de 500 ml. Perfazer o volume com água destilada. A solução pode ser utilizada durante um mês.

- h) Areia normalizada CEN, de acordo com a norma NP EN 196-1.

3.2.2 Equipamento

- a) Balança analítica com incerteza máxima de $\pm 0,0005 \text{ g}$
- b) Balança de precisão com incerteza máxima de $\pm 1 \text{ g}$
- c) Misturador, de acordo com a norma NP EN 196-1.
- d) Espectrofotómetro para medição de absorvância a 540 nm
- e) Células de 10 mm
- f) Material de vidro volumétrico, classe A, certificado H: balões de 50 ml, 500 ml e 100 ml; pipetas de (1,0; 2,0; 5,0; 10,0; 15,0 e 50,0) ml
- g) Medidor de pH com incerteza máxima de $\pm 0,05$
- h) Sistema de filtração:

Funil de Buchner, fracos Kitasato com areia no interior, um copo pequeno e sistema de vácuo

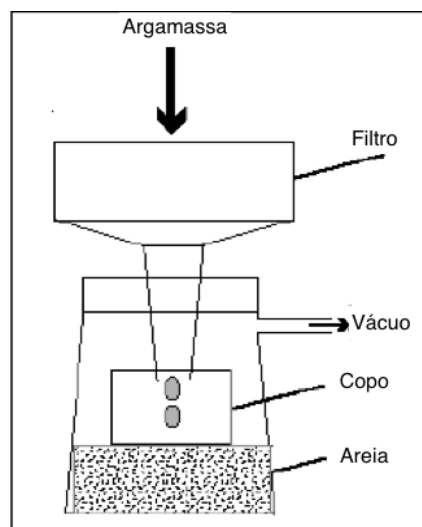


Figura 3.3 – Esquema do sistema de filtração (IT L 04 44 03)

- i) Filtros com porosidade inferior a 7 μm , em fibra.

O método de determinação de Cr(VI) solúvel no cimento pode ser dividido em três partes: a preparação da amostra seguida de extração (onde se incluem a preparação da argamassa, a mistura da argamassa e a filtração) e por fim a determinação de Cr(VI).

O cimento é convertido a argamassa, segundo a norma, ao usar água e areia. A argamassa é misturada durante um período de tempo normalizado e depois filtrada. Uma parte do filtrado é atacado com s-difenilcarbazida e acidificado para um intervalo de pH definido.

O Cr(VI) em solução ácida forma um complexo roxo-avermelhado do qual a absorção é determinada espectrometricamente a 540 nm e assim, o teor de crómio hexavalente solúvel em água é conseguido a partir de uma curva de calibração.

Considera-se pertinente referir que o modo de preparação do branco pode diferir. Esta diferença incide na sua aplicação, isto é, se é executado o branco do método completo (preparação da amostra, extração e determinação de crómio) ou apenas o branco para a determinação de crómio hexavalente pela reação com s-difenilcarbazida.

3.2.3 Preparação da amostra

A preparação da amostra consiste em assegurar a sua homogeneidade bem como a ausência de humidade na mesma. Ao manuseá-la deve garantir-se que se encontra exposta ao ar o mínimo tempo possível. Deve retirar-se cerca de 1000 g, guardar num recipiente com tampa estanque e misturar vigorosamente.

3.2.4 Extração

3.2.4.1 Preparação da argamassa e mistura da argamassa

Pesar (450 ± 2) g de cimento e colocar no balde do misturador. Medir (225 ± 1) g de água e despejar no balde. Colocar o saco de areia com (1350 ± 5) g na tolda do misturador e iniciar a amassadura.



Figura 3.4 – Misturador e sacos de areia normalizada.

3.2.5 Filtração

O material de filtração deve estar bem seco.

Colocar o funil de Buchner com o filtro no Kitasato. O filtro não deve ser molhado. Aplicar vácuo ao sistema e depositar a argamassa no funil.

Filtrar no tempo máximo de 10 minutos de modo a obter 10 a 15 ml de filtrado. Caso a filtração não seja eficaz no período máximo mencionado, deve prosseguir-se a filtração tomando nota da ocorrência.



Figura 3.5 – Material de filtração.

O filtrado deve ser analisado num período inferior a oito horas até ser determinada a concentração de Cr(VI) e, se o período de armazenamento exceder trinta minutos, deve ser mantido fechado de forma a evitar evaporação.

No caso do filtrado se encontrar turvo e não for possível a remoção da turbidez através de uma filtração simples, a norma indica métodos de filtração a aplicar e refere a importância de reportar o método de filtração alternativo usado.

3.2.6 Brancos

Para a determinação de crómio hexavalente segundo o método EN 196-10 deve realizar-se uma determinação em branco, ou seja, aplicar o procedimento descrito na norma, mas sem adicionar a amostra e utilizando as mesmas quantidades de reagentes. Os resultados são corrigidos de acordo com o branco.

No caso em que o filtrado se encontra turvo, o branco a ser utilizado deve ser o filtrado da respetiva amostra, mas sem adição de solução indicador.

Relativamente ao branco característico da determinação de crómio hexavalente, este difere dos dois brancos descritos anteriormente pois é conseguido mediante o procedimento da determinação adiante explicitado. Consegue-se através do branco despistar se existe contaminação em algum ponto do método.

3.2.7 Curva de calibração e Determinação de Cr(VI)

i. Curva de calibração

Transferir (1,0; 2,0; 5,0; 10,0 e 15,0) ml de solução padrão para balões de 50 ml. Adicionar 5,0 ml de solução indicador e 5 ml de solução 0,04 M de ácido clorídrico. Perfazer com água destilada.

As soluções apresentam (0,1; 0,2; 0,5; 1,0 e 1,5) mg/l de Cr(VI).

Preparar o branco: num balão de 50 ml, adicionar 5,0 ml de solução indicador, e 5,0 ml de solução 0,04 M ácido clorídrico. Perfazer com água destilada.

No espectrofotômetro medir o branco e depois os padrões. As medições devem ser feitas 15 a 20 minutos após a adição do indicador.

Traçar a melhor curva de calibração. A curva de calibração deve ser verificada, uma vez por semana, com o padrão de concentração intermédia. O valor deve manter-se com uma diferença de $\pm 2\%$ em relação ao valor calibrado.

i. Determinação de Cr(VI)

A determinação de Cr(VI) através da medição no espectrofotômetro deve ser realizada no prazo máximo de 8 horas após a filtração.

Pipetar 5,0 ml de filtrado para um copo de 100 ml. Adicionar 20 ml de água destilada e 5,0 ml de solução indicador. Agitar.

Ajustar, de imediato, o pH entre 2,1 e 2,5, adicionando gota a gota a solução de 1M de ácido clorídrico. O ajuste do pH deve ser efetuado, no máximo, até 30 segundos após adição do indicador. Transferir a solução final para um balão volumétrico e perfazer com água destilada. Agitar.

Preparar o branco: Num copo adicionar 20,0 ml de água destilada e 5,0 ml de solução indicador. Agitar. Ajustar, de imediato, o pH entre 2,1 e 2,5, adicionando solução de 1M de ácido clorídrico gota a gota. O ajuste do pH deve ser efetuado, no máximo, até 30 segundos após adição do indicador. Transferir a solução final para um balão volumétrico e perfazer com água destilada. Agitar.

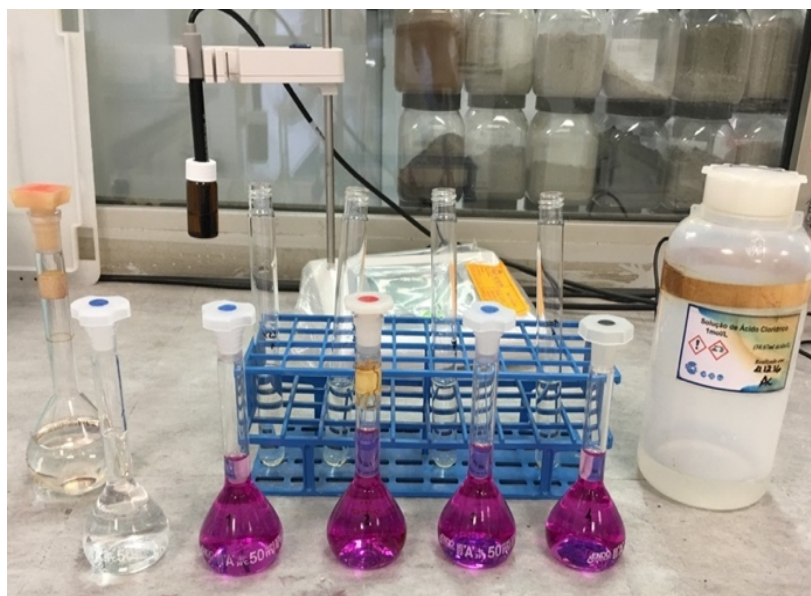


Figura 3.6 – Solução indicador, medidor de pH, tubos de ensaio com filtrado da argamassa, branco, balões de determinação de Cr(VI) e solução 1M ácido clorídrico (da esquerda para a direita).

No espectrofotômetro deve medir-se o branco e em seguida as soluções. Uma vez mais, as medições devem ser feitas 15 a 20 minutos após a adição do indicador.



Figura 3.7 – Espectrofotômetro e células de quartzo.

3.2.8 Cálculos e Expressão de resultados

O teor de crômio hexavalente, K deve ser calculado segundo a equação:

$$K = C \times \left(\frac{V_3}{V_2} \right) \times \left(\frac{V_1}{M} \right) \times 10^{-4}$$

onde,

K é o teor de crômio presente no cimento, em percentagem;

C é a concentração de crômio retirada da curva de calibração, em mg/l

V_1 é o volume de água, em ml

V_2 é o volume de filtrado usado na análise (5,0 ml), em ml

V_3 é o volume do balão volumétrico, em ml

M é a massa do cimento eluído, em g

Em suma, as variáveis assumem os valores apresentados na tabela 3.1.

Tabela 3.1 – Quantidade de reagentes necessária para o método normalizado.

		Norma EN196-10
V_1	Volume de água (ml)	225
V_2	Volume de filtrado (ml)	5
V_3	Volume Balão (ml)	50
M	Massa cimento (g)	450

O resultado final apresentado no visor do espectrofotómetro obtém-se através da simplificação da equação, pois:

$$\left(\frac{V_3}{V_2}\right) \times \left(\frac{V_1}{M}\right) = \frac{5}{50} \times \frac{225}{450} = 5$$

Ou seja,

$$K = C \times \left(\frac{V_3}{V_2}\right) \times \left(\frac{V_1}{M}\right) \Leftrightarrow [Cr(VI)] (ppm) = [Cr(VI)](mg/l) \times 5$$

Pelo que o resultado deve ser expresso com uma casa decimal.

Note-se que os resultados expressos em percentagem mássica são convertidos para partes por milhão (ppm, $\mu\text{g/g}$, 10^{-6}) ao multiplicar por 10 000.

3.3 Método Expedito de análise de Cimento - Determinação do teor de crómio (VI) solúvel no cimento (IT L 04 44 03 - ANEXO A)

O método expedito foi desenvolvido e surgiu como um método alternativo e mais expedito para controlo de processo. O método revelou-se vantajoso por não ser preparada a argamassa.

3.3.1 Preparação da mistura de cimento

Pesar (--- $\pm 0,2$) g de cimento num copo com capacidade para 600 ml.

Adicionar lentamente --- ml de água destilada de forma a evitar a subida do pó de cimento. Agitar.

Agitar a mistura com auxílio de pás de agitação durante --- minutos, a 250 rpm.

Limpar as pás com água destilada quando terminado o tempo.

3.3.2 Filtração

O material de filtração deve encontra-se bem seco. Procede-se à montagem do funil de Buchner com o filtro no Kitasato e à filtração da mistura.

Deve lavar-se as paredes e o fundo do copo devido à adesão e sedimentação dos resíduos resultantes da mistura, com água destilada, até obter um volume de filtrado de 200 ml.

Acondicionar o filtrado no Kitasato com capacidade para 250 ml, tapando-o com parafilm "M".

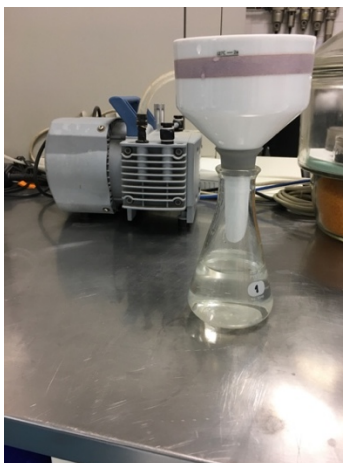


Figura 3.8 – Sistema de filtração aplicado no método expedito

3.3.3 Curva de calibração e Determinação de Cr(VI)

- i. **A curva de calibração é traçada conforme o explicitado no ponto 3.2.7 - i.**
- ii. **Determinação de Cr(VI)**

A determinação de Cr(VI) através da medição no espectrofotómetro deve ser realizada no prazo máximo de oito horas após a filtração.

Pipetar --- ml de filtrado para um copo de 100 ml. Adicionar 20 ml de água destilada e 5,0 ml de solução indicador. Agitar.

Ajustar, de imediato, o pH para 2,1 a 2,5, adicionando solução de 1M de ácido clorídrico. O ajuste do pH deve ser efetuado, no máximo, até 30 segundos após adição do indicador.

Transferir a solução final para um balão volumétrico e perfazer com água destilada. Agitar.

Preparar um branco: Num copo adicionar 20,0 ml de água destilada e 5,0 ml de solução indicador. Agitar. Ajustar, de imediato, o pH entre 2,1 e 2,5, adicionando solução de 1M de ácido clorídrico. O ajuste do pH deve ser efetuado, no máximo, até 30 segundos após adição do indicador. Transferir a solução final para um balão volumétrico e perfazer com água destilada. Agitar novamente.

3.3.4 Cálculos e expressão de resultados

No método expedito, o resultado final em partes por milhão também é determinado a partir da equação em 3.2.8 tomando os valores das variáveis apresentadas na tabela 3.2.

Tabela 3.2 – Diferenças entre volumes e massa utilizados no método expedito.

		Expedito
V_1	Volume de água (ml)	---
V_2	Volume de amostra (ml)	---
V_3	Volume Balão (ml)	50
M	Massa cimento (g)	50

Como

$$\left(\frac{V_3}{V_2}\right) \times \left(\frac{V_1}{M}\right) = \frac{50}{---} \times \frac{---}{50} = ---$$

vem,

$$K = XXX \times C \Leftrightarrow [Cr(VI)] (ppm) = XXX \times [Cr(VI)](mg/l)$$

O resultado deve ser expresso com uma casa decimal.

Em suma, o método expedito para determinação do teor em crómio hexavalente solúvel no cimento difere na preparação da amostra de cimento/mistura de cimento, na filtração e no cálculo do resultado final.

3.4 Análise de Crómio Hexavalente Solúvel por Espectrometria de Absorção Atômica

A determinação da concentração de crómio hexavalente requer a execução da preparação e extração da amostra de acordo com o procedimento descrito na norma EN 196-10 para posterior análise.

A diferença entre determinações incide essencialmente na forma como a amostra é analisada, ou seja, através de absorção atômica (método espectroscópico) ou pela reação com s-difenilcarbazida (método espectrofotométrico).

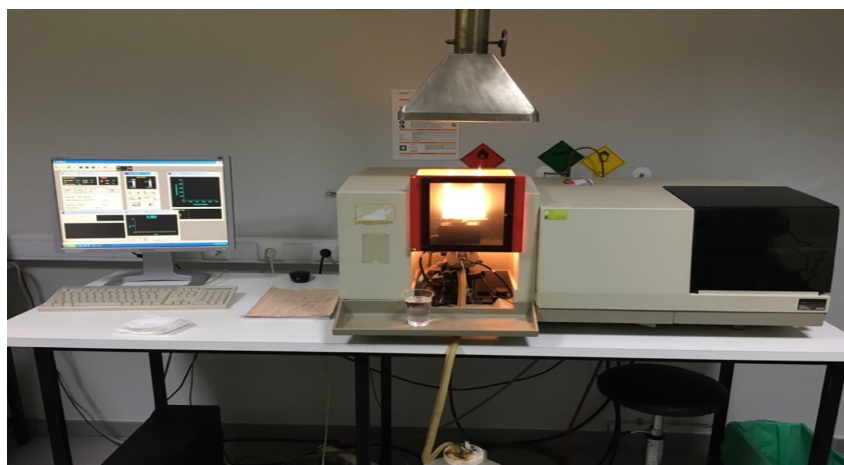


Figura 3.9 – Software e Equipamento de absorção atômica.

3.4.1 Determinação do resíduo de peneiração com classificador *Alpine* (IT L 04 15 02)

A instrução laboratorial descreve o método para a determinação do resíduo peneiração com classificador *Alpine*. A instrução aplica-se a cimentos e seus constituintes com granulometria inferior a 500 μm .

Depois de escolher o peneiro pretendido, o ensaio consiste em pesar 20,00 g \pm 0,01 g da amostra e deitar no peneiro cuidadosamente, para evitar perdas.



Figura 3.10 – Equipamento de peneiração *Alpine* e peneiro de 45 μm (esquerda); Exemplo da pesagem de um resíduo da moagem do clínquer A (direita).

Colocar a tampa no peneiro e acionar o classificador *Alpine* durante 4 minutos. Para evitar que o material adira à tampa e fique agarrado a esta, deve “bater-se” com um martelo de borracha de modo a proporcionar a libertação do material.

Quando terminado o tempo, retirar o resíduo que ficou no peneiro para uma folha de papel limpa, assegurando que se efetua a limpeza do peneiro com um pincel.

Colocar o resíduo no prato de pesagem, evitando perdas, e pesar.

O resultado, em percentagem, calcula-se através da equação:

$$\% \text{ Resíduo} = \frac{p_2}{p_1} \times 100$$

onde,

p_1 – massa da amostra inicial, em gramas;

p_2 – massa do resíduo retido no peneiro, em gramas

Como $p_1 = 20,00 \text{ g}$, a equação simplifica-se,

$$\% \text{ Resíduo} = \frac{p_2}{20,00} \times 100 = 5 \times p_2$$

O resultado apresenta-se arredondado às décimas.

3.5 Perda ao fogo 950°C (PF) (IT L 04 25 03 – método acreditado pela NP EN 196-2)

A IT L 04 25 03 pertencente ao laboratório de qualidade do Outão descreve o método de perda ao fogo de acordo com a norma NP EN 196-2.

Segundo a norma, “a perda ao fogo é determinada em atmosfera oxidante. Por calcinação ao ar a (950 ± 25) °C são retirados o dióxido de carbono e a água e são oxidados, até certo ponto, quaisquer elementos oxidáveis presentes” [51].

O método foi aplicado de acordo com a instrução laboratorial, não tendo havido alterações a mencionar.

Nos cadinhos previamente calcinados e tarados, pesa-se $(1,00 \pm 0,05)$ g de amostra. Coloca-se o cadinho na mufla à temperatura do ensaio durante o período de tempo definido para cada material.

Para cimentos e constituintes o tempo de calcinação são 45 minutos e para clínques o tempo inicial são 45 minutos com calcinações sucessivas de 15 minutos, até atingir massa constante.

A perda ao fogo, em percentagem, obtém-se segundo a equação:

$$\% P.F. = \frac{m_i - m_f}{m_i - m_c} \times 100$$

onde,

- m_i corresponde à massa da toma somada ao peso inicial do cadinho, em gramas;
- m_f corresponde à massa da toma calcinada somada ao peso do cadinho, em gramas;
- m_c corresponde à massa do cadinho.

O resultado final é apresentado com aproximação às centésimas e o desvio padrão de repetibilidade é 0,04%.

3.6 Determinação do teor em sulfatos (SO₃) no cimento, método gravimétrico (IT L 04 33 03 – Método acreditado)

A instrução laboratorial descreve o método gravimétrico para a determinação do teor de sulfatos (SO₃) e é aplicável a todos os tipos de cimento e seus constituintes. Neste método o cimento é decomposto com ácido clorídrico e os iões sulfato precipitados por uma solução de cloreto de bário. O precipitado é depois calcinado e doseado com sulfato de bário, sendo calculado sob a forma de SO₃.

3.7 Análise Elementar: Carbono e Enxofre (ou sob a forma de CO₂ e SO₃) (IT L 04 45 03 – Método acreditado)

A instrução laboratorial descreve a determinação do teor de carbono e enxofre (C/S) na sua forma elementar ou sob a forma de CO₂ e SO₃. Esta instrução para além de ser aplicada

aos cimentos e seus constituintes pode também ser aplicada a combustíveis e matérias-primas.

Esta metodologia encontra-se descrita na norma ASTM C114 (*Standard Test Methods for Chemical Analysis of Hydraulic Cement*) e pode ser enquadrada na norma NP EN 196-2 dada a permissão por parte desta para aplicar métodos instrumentais que estejam devidamente validados, como é o caso.

O equipamento de análise elementar C/S é constituído por um forno de indução, onde a amostra é volatizada, e células de infravermelhos para detetar carbono e enxofre por absorção.



Figura 3.11 – Equipamento para análise elementar carbono e enxofre, Leco CS200 e respetivos cadinhos para inserção no pistão.

Os resultados finais são obtidos através do *software* de análise.

3.8 Método 3060A – Digestão Alcalina para Crómio hexavalente

O método 3060A consiste na digestão alcalina que permite determinar a concentração de crómio hexavalente a partir de formas solúveis, adsorvidas e precipitadas de compostos de crómio em solos, lamas, sedimentos e materiais de resíduos similares [52].

Uma vez concretizada a digestão/extração, a quantificação de Cr(VI) a aplicar pode ser a técnica colorimétrica traduzida pela reação com s-difenilcarbazida e analisada no espectrofotómetro.

Note-se que o método aplicado sofreu ligeiras alterações pois os reagentes cloreto de magnésio (hexahidratado ao invés de anidro) e ácido nítrico 65% diferem dos reagentes requeridos. Assim, as quantidades a utilizar foram recalculadas.

3.9 Distribuição granulométrica – Malvern

A distribuição granulométrica das amostras no Laboratório de Qualidade do Outão é obtida através do equipamento Malvern MS 2000 A difração laser mede partículas na gama de

nanómetros a milímetros e as medições de difração a laser revelam o volume de distribuições de tamanho de partículas [53].

A amostra a analisar deve encontrar-se isenta de humidade e pode ser introduzida no equipamento manualmente ou pelo robot existente no laboratório.

Os resultados podem ser expressos sob a forma de gráfico e/ou tabelas.

3.10 Determinação quantitativa de fases mineralógicas por difração raio-x, método Reitveld (IT L 04 73 05)

A instrução laboratorial descreve a sequência de análise de difração de raio-x (DRX) e a aplicação da determinação de fases mineralógicas pelo método Reitveld.

Para que possa ser realizada a quantificação mineralógica da amostra, esta deve encontrar-se seca.



Figura 3.12 – Prensa.

Devem pesar-se 15 g e adicionar 3 pastilhas de cera (agregadores de material), moer durante 30 segundos e prensar.

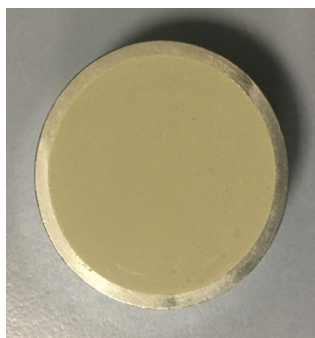


Figura 3.13 - Pastilha prensada do material pretendido.

O material prensado sob a forma de pastilha prensada é colocado no difratómetro.

Os resultados podem ser obtidos de forma automática ou determinados manualmente, com o auxílio do *software* TOPAS.

3.11 Fluorescência Raio-X (FRX)

A preparação de amostras para análises de fluorescência raio-x consiste na pesagem de 7,5 g de fundente composto essencialmente por $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ utilizado no laboratório do Outão e na pesagem da massa de amostra calculada com base na percentagem de perda ao fogo a 950°C . A massa final do provete vítreo deverá ser de 9 g.

A análise por fluorescência raio-x de constituintes minoritários e majoritários requer uma preparação de amostra semelhante à da quantificação de fases mineralógicas por difração raio-x diferindo na quantidade de pastilhas de cera agregadora utilizada.

Assim, são moídos 15 g de amostra com 6 pastilhas de cera para prensar de seguida. Os tempos de ensaio diferem consoante o tipo de análise pretendida, podendo chegar a uma hora e trinta minutos.

3.12 ICP

Os resultados obtidos para as amostras de CDR foram obtidos no laboratório de análises REQUIMTE da FCT UNL.

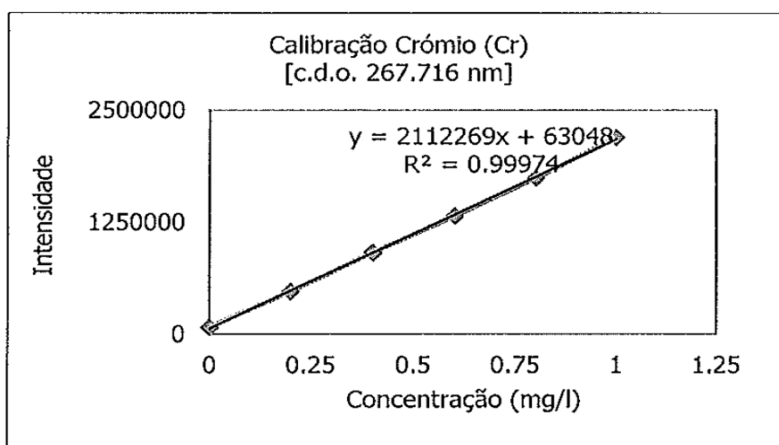


Figura 3.14 - Curva de calibração do método ICP

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Existem diferentes métodos de determinação de crómio hexavalente conforme o explicitado no subcapítulo 3.2. Dada a existência da norma EN 196-10 onde se encontra descrito o método para determinação da concentração de Cr(VI) solúvel no cimento, a validação parcial do método é abordada como resultado.

Com o objetivo de criar um método alternativo e mais expedito para controlo de processo foi desenvolvido o método expedito que se revelou vantajoso por não ser necessária a argamassa. Este método consistiu em determinar uma correlação que permita determinar o valor de concentração de Cr(VI) solúvel próxima da obtido pela norma, sem aplicar diretamente o método EN 196-10.

Na forma a determinar a concentração de Cr(VI) em matérias-primas e aditivos foi aplicado o método de digestão alcalina.

De modo a compreender os fatores e/ou condições que contribuem para a variação da concentração de crómio hexavalente solúvel presente em matérias-primas primárias, secundárias, nos combustíveis, no clínquer e no cimento esquematizam-se as diferentes variáveis num diagrama de Ishikawa. Nesse diagrama foram atribuídos diferentes níveis de contribuição para a concentração de Cr(VI) no produto final consoante a variável em causa.

A adição de calcário em cimentos do tipo I ou a adição de diferentes percentagens de gesso em clínqueres recolhidos e moídos no complexo fabril e em clínqueres de diferentes teores de C_3A , são exemplos de algumas variáveis estudadas em maior detalhe.

Também o comportamento da concentração de Cr(VI) mediante a adição de um agente redutor na argamassa do clínquer B foi estudado de modo a avaliar a dosagem que assegura uma produção de cimento que cumpra o limite de 2 ppm.

O método de determinação de Cr(VI) por absorção atómica do cimento do tipo I e respetivas misturas com calcário e a determinação de Cr total via ICP de CDR são ainda objetos de discussão.

4.1 Validação parcial do método normalizado EN 196-10 – Determinação de crómio hexavalente solúvel em água no cimento

Entenda-se por método normalizado, o método de ensaio que segue o indicado numa norma ou documento normativo. É de conhecimento geral que o método que foi devidamente validado está sujeito a atualizações periódicas, sendo conhecidas pela comunidade laboratorial nacional e internacional.

O método interno é um documento normativo equivalente e inclui métodos adaptados/modificados, cujo conteúdo técnico deriva de Normas, podendo ou não segui-las na íntegra.

A validação dos métodos internos deve ser adaptada a cada caso revelando-se mais exigente consoante o tipo de situação. Segundo o Guia Relacre 13 – Validação de métodos internos em análise química, 2000 pode considerar-se que o método interno em estudo “representa uma modificação menor da técnica e/ou equipamento e/ou do produto relativamente à norma (ou documento normativo equivalente). Neste caso as alterações não levantam dúvidas sobre a equivalência técnica dos resultados” [54].

Posto isto, enunciam-se os parâmetros a estudar para a validação do método para determinação da concentração de Cr(VI) solúvel.

- Gama de trabalho – Curvas de calibração;
- Limiares analíticos (limite de quantificação);
- Sensibilidade;
- Precisão;
- Exatidão.

Alguns parâmetros são avaliados de forma direta enquanto que outros são avaliados de forma indireta.

A. Gama de trabalho

A gama de trabalho encontra-se definida pela norma EN 196-10 onde os padrões de concentrações utilizados para a curva de calibração limitam a gama de trabalho entre 0,1 mg/l (0,5 ppm) e 1,5 mg/l (7,5 ppm). As concentrações finais de Cr(VI) em ppm que se encontrem fora da reta de calibração são extrapolados pelo que é necessária a diluição destas para serem analisados na gama estabelecida.

i. Curvas de Calibração

A curva de calibração, um dos parâmetros estudados de forma indireta, enquadra-se na análise quantitativa e traduz-se na relação entre a resposta de um sistema de medida e a concentração.

Relativamente ao método de determinação da concentração de crómio hexavalente solúvel no cimento, a calibração do espectrofotómetro realiza-se mensalmente e caracteriza-se por uma equação linear e respetivo coeficiente de correlação (R^2), devendo este último apresentar valores superiores a 0,995.

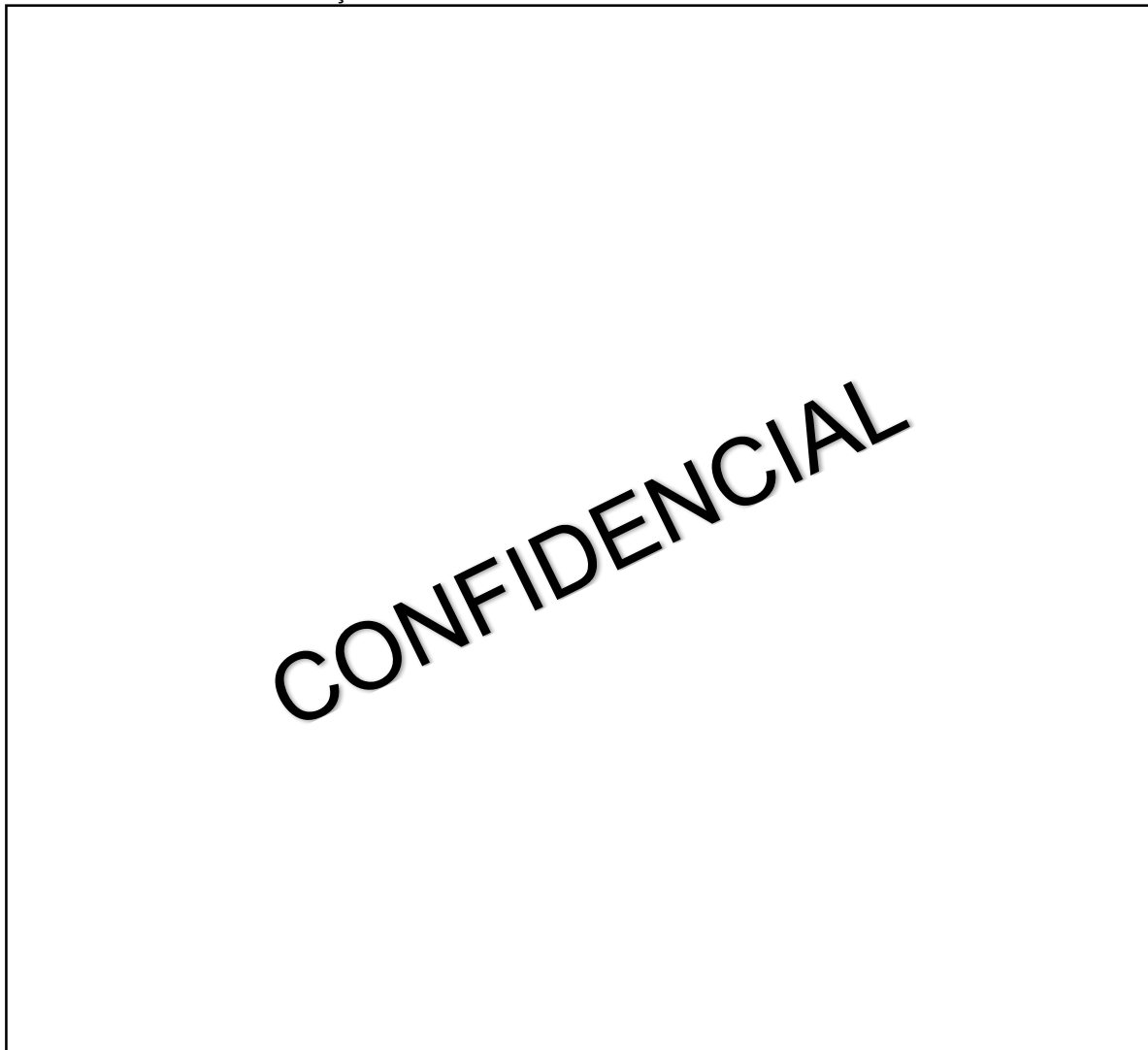
Como:

$$y = m \cdot x + b \Leftrightarrow ABS = m \cdot [Cr(VI)] \left(\frac{mg}{l} \right) + b \Leftrightarrow [Cr(VI)] \left(\frac{mg}{l} \right) = \frac{ABS - b}{m}$$

onde m é o declive da reta e b a ordenada na origem. Sabe-se que:

$$[Cr(VI)] (ppm) = 5 \times [Cr(VI)] \left(\frac{mg}{l} \right)$$

Tabela 4.1 – Curvas de calibração mensais.



Das diferentes curvas de calibração é possível ainda estudar a tendência do declive, caso houvesse uma dispersão muito grande neste parâmetro poderíamos estar com algum problema no método de determinação.

A particularidade de o padrão de verificação ser uma das soluções utilizadas na calibração do método este fato pode ser um ponto a melhorar no método.

Foram determinadas as concentrações de uma única amostra através das diferentes curvas de calibração, encontrando-se sumariadas na tabela 4.2.

Ao observar a tabela, a equação que mais se aproxima da concentração registada foi a do mês de Dezembro (como seria de esperar) embora entre calibrações, as concentrações de Cr(VI) em ppm difiram.

Pode concluir-se que existe uma oscilação/decaimento no equipamento e/ou nos materiais de calibração de --- ppm.

Tabela 4.2 – Cr(VI) (ppm) calculado através das diferentes curvas de calibração.

CONFIDENCIAL

B. Limiares do método de ensaio

i. Limite de Quantificação (LQ)

O limite de quantificação corresponde à concentração medida a partir da qual é possível a quantificação de crómio, com uma determinada exatidão e precisão.

Segundo o Guia Relacre, na prática este limiar de ensaio corresponde ao padrão de calibração de menor concentração (excluindo o branco). Este limite, após ter sido determinado, deve ser testado para averiguar se a exatidão e precisão conseguidas são satisfatórias [54].

Na tabela 4.3 apresentam-se dez determinações da concentração de crómio hexavalente solúvel da mesma amostra de cimento CEM I 52,5 R.

O coeficiente de variação não deve ser superior a 10%, valor tido como aceite em termos estatísticos, e é calculado pela razão entre o desvio padrão e a média multiplicada por 100.

Tabela 4.3 – Resultados para determinação do limite de quantificação.

CONFIDENCIAL

O limite de quantificação prático foi --- ppm.

II. Precisão

A precisão permite avaliar a dispersão de resultados, entre ensaios independentes, repetidos sobre a mesma amostra, amostras semelhantes ou padrões, em condições definidas. Existem duas medidas de precisão designadas por repetibilidade e reprodutibilidade. Entre estas duas medidas extremas existem medidas intermédias como é o caso da precisão intermédia. Sabe-se que a precisão varia com a gama de concentrações [54].

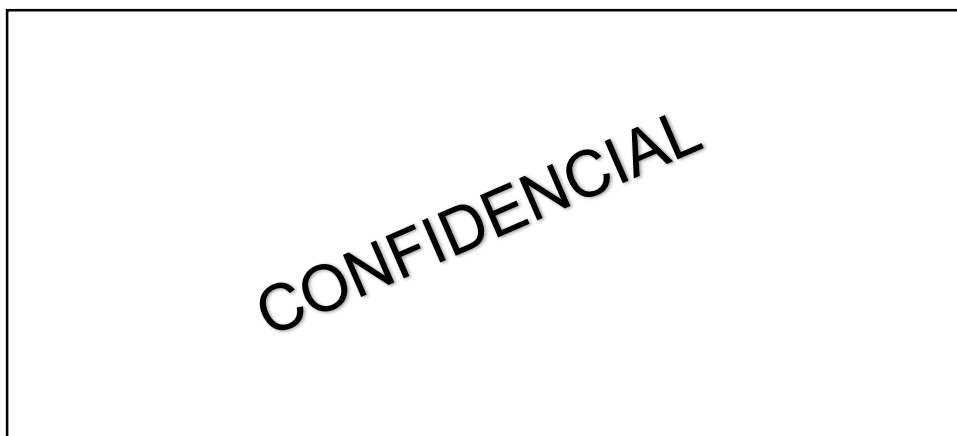
i. Repetibilidade

A repetibilidade exprime a precisão de um método de ensaio efetuado em condições idênticas, ou seja, nos ensaios efetuados sobre a mesma amostra mediante as seguintes condições:

- Mesmo laboratório;
- Mesmo analista;
- Mesmo equipamento;
- Mesmo tipo de reagentes;
- Curtos intervalos de tempo.

O método normalizado apresenta o valor de desvio padrão para a repetibilidade de 0,000015% em massa, ou seja, 0,15 ppm. Na tabela 4.4 sumarizam-se os resultados obtidos para --- ensaios da mesma amostra de cimento CEM II/B-L 32,5 N.

Tabela 4.4 – Resultados para o estudo da repetibilidade.



Face ao resumido na tabela 4.4, conclui-se que o desvio padrão das amostras é inferior ao limite de desvio padrão da repetibilidade imposto pela norma, logo o método que está implementado no laboratório consegue seguir a exigência da norma.

i. Reprodutibilidade

A reprodutibilidade refere-se à precisão de um método efetuado em condições de ensaio diferentes, utilizando o mesmo método de ensaio, sobre a mesma amostra, variando apenas as condições de medição. Estas condições podem ser:

- Diferentes laboratórios;
- Diferentes operadores;
- Diferentes equipamentos
- Épocas diferentes.

O desvio padrão para a reprodutibilidade é 0,000040 % em massa, ou seja, 0,4 ppm segundo a norma EN 196-10.

No entanto, apesar das diferentes tentativas de contacto com organizadores de painéis interlaboratoriais como ATILH ou ATIC não foram obtidas amostras com teor em Cr(VI) nas quais fosse possível aplicar o método em toda a sua extensão e comparar os resultados.

ii. Precisão Intermédia

A precisão intermédia diz respeito à precisão avaliada sobre a mesma amostra, amostras idênticas ou padrões, utilizando o mesmo método, no mesmo laboratório ou em laboratórios diferentes, mas definindo exatamente quais as condições a variar (uma ou mais), tais como:

- Diferentes analistas;
- Diferentes equipamentos;
- Diferentes épocas;
- Com/sem verificação de calibração

Os resultados obtidos para a determinação de Cr(VI) solúvel na amostra CEM II/B-L 32,5 N e para o padrão de concentração intermédia podem ser consultados no anexo A.



Figura 4.1 - Concentração de Cr(VI) na amostra CEM II/B-L 32,5 N.

Na amostra utilizada não é possível a determinação da precisão intermédia por se tratar de uma amostra aditivada em que o agente redutor mantém a sua atividade durante o período de realização das análises.

A amostra foi analisada dez vezes consecutivas e repetidas as análises em intervalos de --- dias nos quais se verificou a diminuição da concentração de Cr(VI). O comportamento verificado para a concentração de Cr(VI) na amostra de CEM II/B-L 32,5 N aditivado com agente redutor foi o esperado.

Na tentativa de determinar a precisão intermédia foi estudado o comportamento do padrão de concentração intermédia.

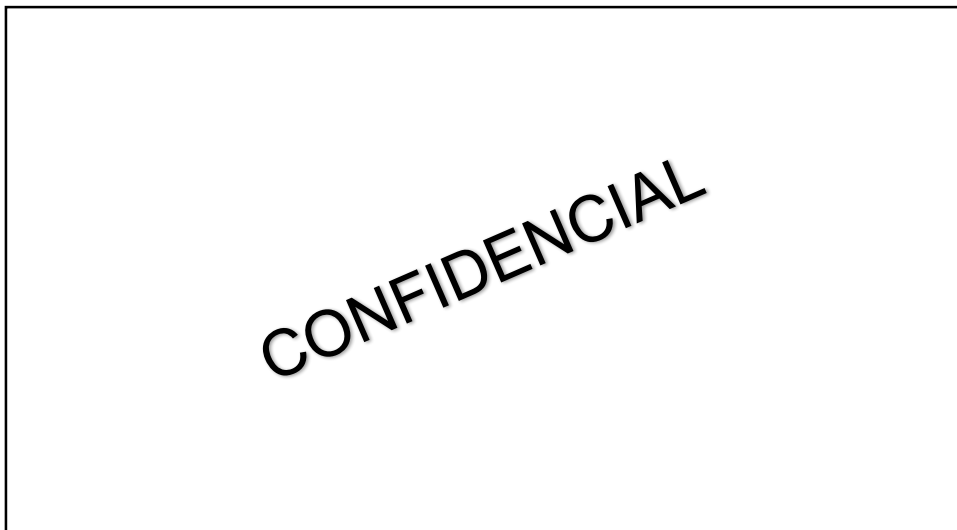


Figura 4.2 –Padrão de calibração com concentração intermédia.

De modo a compreender os fatores que influenciaram a variação da concentração nos primeiros padrões analisados, foram realizadas novas curvas de calibração aproveitando a necessidade de calibração mensal e foram preparadas novas soluções padrão.

Erros na preparação das soluções ou ocorrência de contaminações podem ter estado na origem da variação da concentração face ao valor de concentração esperado. Também o fator tempo pode ser uma causa, pois o método refere o período de medição entre 15 a 20 minutos após a adição do indicador e foi estudado o comportamento da concentração de --- em --- minutos após o período referido.

Posto isto, não foi possível determinar a precisão intermédia do método.

III. Exatidão

A exatidão, um dos parâmetros estudados de forma direta, é definida como sendo a concordância entre o resultado de um ensaio e valor de referência aceite como convencionalmente verdadeiro.

Materiais de referência certificados (MRC), ensaios interlaboratoriais, testes comparativos entre outros são processos normalmente utilizados para avaliar a exatidão de uma metodologia.

Não tendo sido possível adquirir um MRC com um valor de concentração e uma incerteza associada não foi determinada a exatidão do método, nem a participação conveniente num ensaio interlaboratorial (EIL) levou a que fosse possível determinar este parâmetro.

4.2 Método Expedito

A carência de um método alternativo e mais expedito para controlo de processo determinou o desenvolvimento do método expedito.

Os métodos apresentam diferenças entre eles. Por exemplo, a massa de amostra necessária para análise é superior no método EN 196-10. No método expedito não é utilizada areia na mistura. No método normalizado é utilizada uma misturadora para preparar a argamassa e no método expedito pás de agitação e um copo com capacidade para 600 ml para preparar a mistura de cimento e água.

Também o tempo de ensaio e a quantidade de amostra filtrada para análise posterior diferem entre métodos.

No que respeita o tempo de ensaio, a etapa da argamassa é mais rápida que a mistura de cimento e água, mas, a filtração realizada segundo o método normalizado é mais lenta.

A determinação da concentração de crómio hexavalente através da reação com s-difenilcarbazida é comum aos dois métodos e, embora exista a diferença de --- ml entre as quantidades de filtrado a analisar num método e no outro, requer o mesmo tempo de execução.

Assim, através da aplicação dos métodos normalizado e expedito realizaram-se --- ensaios obtendo-se a equação apresentada na figura 4.3. Os resultados podem ser consultados na tabela B.1 do anexo B.



Figura 4.3 – Correlação entre o método expedito e o método normalizado EN 196-10.

A aplicação do método normalizado e o desenvolvimento do método expedito sobre a mesma amostra permitiram obter a correlação apresentada. Partindo da equação obtida e rearranjando-a, vem:

CONFIDENCIAL

onde, a variável y traduz o valor de concentração segundo o método expedito e a variável x , o valor de concentração segundo a norma EN 196-10.

Assim, aplicando o método expedito a novas amostras tornou-se possível determinar o valor da concentração de crómio hexavalente esperado para o método normalizado.

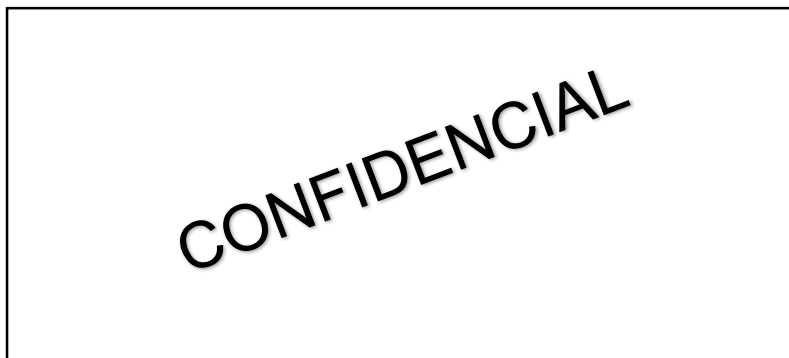
O conhecimento da concentração de Cr(VI) solúvel em amostras pontuais permite atuar preventivamente na produção do cimento de modo a controlar a adição de agente redutor, caso a concentração de Cr(VI) seja superior ao limite legislado, por exemplo. Os resultados calculados a partir da equação para amostras pontuais de cimento encontram-se sumariados na tabela B.2 do anexo B.

4.3 Determinação de crómio hexavalente segundo o método de digestão alcalina

De forma a tentar determinar o crómio hexavalente em amostras não cimentícias tentou-se testar o método de digestão, visto que a lixiviação feita ao cimento não pode ser aplicada a outras amostras. Para confirmar que os resultados obtidos por este método eram concordantes foram analisadas 5 amostras, cimento, clínquer e gesso e comparados com os valores normativos.

Atendendo ao procedimento do método 3060A e aplicando-o para a determinação de crómio hexavalente em diferentes matrizes apresentam-se na tabela 4.5 os resultados de cinco amostras distintas digeridas, uma das quais realizada em duplicado.

Tabela 4.5 – Concentração de Cr(VI) segundo o método de digestão alcalina e o método normalizado EN 196-10.



Constata-se a diferença de concentrações entre métodos considerando a tabela anterior. Embora o método de digestão tenha como matrizes solos e sedimentos, para além de ter sido aplicado ao gesso aplicou-se também a cimentos, clínqueres e misturas destes com *filler* e gesso respetivamente. No entanto, esperavam-se concentrações ligeiramente superiores uma vez que já eram conhecidas as concentrações de crómio hexavalente segundo o método normalizado.

A determinação de crómio hexavalente segundo o método 3060A foi testado por Y. Chen et al. 2012 em clínqueres com diferentes propriedades dos apresentados na tabela, não

havendo correlação entre amostras [39] mas obtendo valores de concentrações superiores aos apresentados na tabela 4.7 para o método de digestão. A referência bibliográfica não determinou a diferença entre as concentrações dos diferentes métodos.

Assim, o uso de cloreto de magnésio hexahidratado ao invés de anidro ou o uso de filtros de porosidade diferente da exigida no procedimento podem ter sido fatores contributivos para o insucesso do método.

A comparação entre as concentrações de Cr(VI) dos diferentes métodos revelou-se pertinente e permitiu inviabilizar a aplicação do método digestivo para determinar a concentração de Cr(VI) em amostras nas quais o método normalizado não é aplicável.

Deste modo, por se considerar que a concentração poderia não ser efetivamente a real, as amostras de calcário, *filler* ou marga não foram sujeitas à determinação segundo o método de digestão alcalina, não havendo registo da concentração de crómio hexavalente em matérias-primas.

4.4 Fatores que influenciam a concentração e libertação de crómio hexavalente solúvel no cimento.

Atendendo às numerosas variáveis do processo de produção de cimento e à presença de crómio nestas, o diagrama “espinha de peixe” ou diagrama de Ishikawa revelou-se uma ferramenta útil para esquematizar as variáveis. Com o objetivo de estudar a maior ou menor contribuição destas sobre a problemática de elevadas concentrações de crómio hexavalente no cimento foram atribuídos três níveis diferentes.

Ao observar a figura 4.4, pode considerar-se uma baixa contribuição relativamente à presença de crómio hexavalente nas matérias-primas. Embora se verifique a existência de crómio na composição do calcário e da marga, este não se encontra no estado oxidado hexavalente embora, a presença deste metal pesado nas matérias-primas submetidas a condições de operação no forno possa influenciar a concentração final.

A moagem do cru pode ser feita com recurso a mós. A composição das mós nem sempre é conhecida e crê-se que a contribuição para a concentração de crómio hexavalente no cimento pelas mós seja nula. Na moagem são ainda adicionados corretores de composição que apresentam crómio na sua composição, no entanto como não são verificadas condições para que a oxidação do metal ocorra nesta etapa, a correção também contribui pouco para o aumento da concentração de crómio hexavalente no cimento.

Assim, pode afirmar-se que existe uma associação entre a presença inevitável de crómio nas matérias-primas, as condições de operação do forno e consequentemente no conteúdo de crómio hexavalente no cimento.

Considerando a atmosfera (oxidativa ou redutora) do forno e respetiva temperatura, a temperatura da chama, o teor de alcalis e o tempo de residência, os *inputs* que contêm crómio

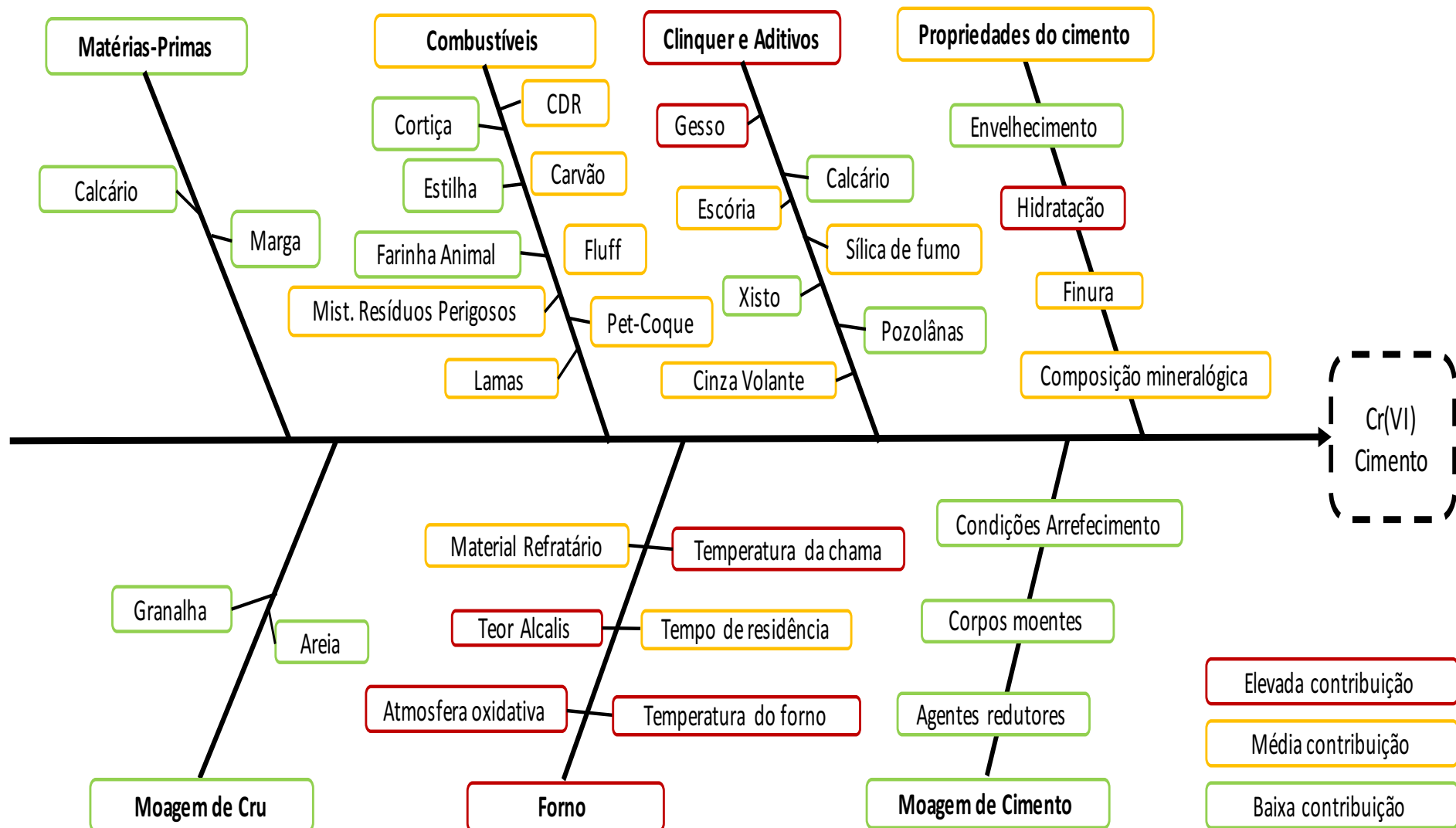


Figura 4.4 – Diagrama de Ishikawa.

trivalente na sua composição contribuem para a existência deste metal pesado no processo e para a sua oxidação a crómio hexavalente, nesta etapa do processo de produção.

Observando o diagrama de Ishikawa, as condições de operação do forno consideraram-se variáveis de média e elevada contribuição pois são responsáveis pela formação de Cr(VI) como resultado da oxidação de Cr(III). As condições do forno aumentam consideravelmente a concentração de crómio hexavalente no cimento mesmo considerando que a concentração de Cr(VI) possa ser aumentada pela sua entrada a montante no processo.

CONFIDENCIAL

Como o crómio é um metal pesado não volátil, na queima dos combustíveis o crómio destes, acrescido do crómio presente na câmara do forno leva à oxidação. Este fator levou à classificação de uma contribuição moderada a esta variável, se o combustível for fóssil. Alguns combustíveis alternativos também contribuem de forma mediana (o CDR, por exemplo) e combustíveis com origem vegetal representam baixa contribuição (a biomassa, por exemplo).

No que respeita ao clínquer, por se tratar do constituinte principal da grande maioria dos tipos de cimento existentes, a concentração de crómio no cimento resulta maioritariamente da concentração deste metal no clínquer pois a formação das fases constituintes do clínquer influencia o aprisionamento do metal.

Posto isto, se as contribuições das matérias-primas, das condições de operação do forno e dos respetivos combustíveis forem elevadas a concentração de Cr(VI) será igualmente elevada.

Os aditivos como o gesso ou o calcário contribuem de formas distintas para a concentração de crómio hexavalente no produto final. O gesso, por exemplo, é importante para determinadas propriedades do cimento e a sua interação com algumas fases do clínquer resulta na maior ou menor libertação de crómio hexavalente solúvel quando o cimento é hidratado.

Embora nalguns casos se verifique a presença de crómio hexavalente no gesso, a sua contribuição é considerada elevada apenas pelo comportamento que estado oxidado hexavalente assume na adição deste aditivo ao clínquer. Noutros aditivos, a contribuição considera-se mediana uma vez que a concentração de crómio hexavalente pode aumentar no produto final.

No que respeita a moagem de cimento, as fontes bibliográficas indicam a possibilidade de contaminação processual por parte dos corpos moentes. No entanto, no complexo industrial da Secil no Outão são utilizados corpos moentes fornecidos por --- onde, na primeira câmara do moinho é utilizada a liga --- (---%---% Cr) e na segunda câmara, a liga --- (---%---%Cr).

Pode considerar-se um desgaste médio dos corpos de ---g de carga por tonelada de cimento. Posto isto, no diagrama de Ishikawa a moagem de cimento define-se como uma variável de baixa contribuição para a concentração de crómio hexavalente no cimento.

Das muitas propriedades do cimento, importa destacar a finura e a composição do cimento pois, ao observar o diagrama, contribuem de forma mediana para a presença de Cr(VI) solúvel no cimento. Por outro lado, a hidratação revela uma elevada contribuição uma vez que os produtos da hidratação dependendo da composição do cimento (constituintes principais, secundários e aditivos) libertam crómio hexavalente na argamassa.

É evidente que na ausência de hidratação, a libertação de crómio hexavalente não se verifica e a problemática da lixiviação deste metal pesado não se põe, quer para os trabalhadores (aparecimento de dermatite) quer durante o emprego da argamassa e sua solidificação.

A adição de agentes redutores, embora inseridos na etapa de moagem de cimento (pois são adicionados ao processo nesta fase) solucionam parcialmente o problema ao diminuírem a concentração de crómio hexavalente no cimento. Contudo, a sua utilização representa custos monetários elevados para a indústria cimenteira e a sua dosagem revela-se difícil face às flutuações nas concentrações de crómio hexavalente no clínquer e consequentemente, no cimento.

Em suma, as condições oxidativas do forno aplicadas no processo e o *input* de crómio nas matérias-primas resultam na formação de clínquer com composições distintas e maior ou menor concentração de Cr(VI) que poderá vir a ser lixiviado. Assim, as variáveis mencionadas são as variáveis de maior relevância para que se verifique a presença de crómio hexavalente no produto final.

4.5 Estudo da influência da adição de gesso em dois clínqueres com diferentes composições.

O comportamento da concentração de Cr(VI) tem vindo a ser objeto de estudo por diferentes autores e segundo diferentes abordagens. Conforme o descrito ao longo da dissertação, o gesso revelou-se um aditivo que contribui para o aumento da libertação do metal. Posto isto, considerou-se pertinente o estudo da sua influência sobre dois clínqueres diferentes.

Note-se que a recolha de clínqueres em datas distintas e seguidos de moagem laboratorial após arrefecimento permitiu obter materiais com características mineralógicas diferenciadas. Tanto os clínqueres como as suas misturas com diferentes percentagens de gesso foram caracterizados via difração raio-x (DRX), fluorescência raio-x (FRX), análise elementar carbono e enxofre (C/S) e perda ao fogo a 950°C (PF 950°C).

O gesso foi caracterizado por DRX, através de análise elementar carbono e enxofre e, o crômio hexavalente foi determinado segundo o método EN 196-10 sem ser em toda a sua extensão.

O ensaio de determinação do teor em sulfatos (SO_3) pelo método gravimétrico no gesso registou ---% de sulfatos. A determinação por gravimetria revelou-se necessária para o gesso pois consta na norma NP EN 196-2, embora tenha sido realizada a análise elementar carbono e enxofre.

Tabela 4.6 – Análise elementar carbono e enxofre do gesso.

CONFIDENCIAL

Ao comparar o resultado obtido por gravimetria e pela análise elementar contabiliza-se uma diferença de ---%.

Na tabela 4.7 encontram-se os resultados obtidos para a caracterização DRX do gesso.

Tabela 4.7 – Caracterização DRX do gesso.

CONFIDENCIAL

A análise DRX do gesso permitiu determinar a composição mineralógica da amostra e, segundo a tabela 4.7, trata-se de sulfato de cálcio ---. A representação gráfica dos picos de difração do gesso pode ser consultada na figura C.1 do anexo C.

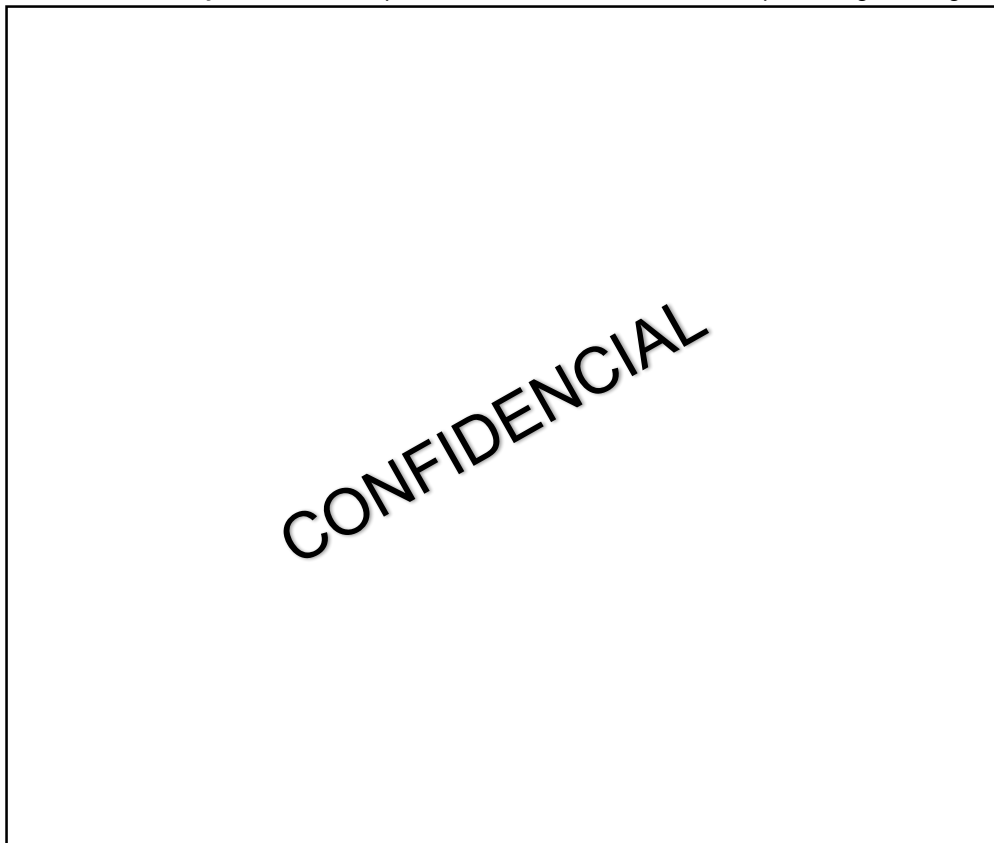
CONFIDENCIAL

A análise FRX aos elementos minoritários do gesso pode ser vista na tabela C.7 do anexo C. Os resultados dos ensaios de Malvern, da análise por fluorescência de constituintes minoritários, maioritários e a perda ao fogo a 950°C dos clínques podem ser consultados no anexo C.

O resíduo de peneiração obtido para o clínquer A foi de ---% e para o clínquer B ---% ao utilizar um peneiro de 45 μm . O resíduo foi determinante para o início do estudo individual de cada clínquer e da posterior realização das misturas.

Nas tabelas 4.8 e 4.9 encontram-se sumariados os resultados de DRX dos clínqueres A, B e das respectivas misturas com gesso.

Tabela 4.8 – Caracterização DRX do clínquer A e das misturas de diferentes percentagens de gesso.



Os clínqueres A e B contêm na sua composição mineralógica valores de C_3A semelhantes, diferindo apenas na contribuição de cada forma cristalina, como se verifica nas tabelas 4.8 e 4.9. Embora fosse esperada um comportamento constante da percentagem concentração de C_3A este não se verifica, podendo ter havido má homogeneização das amostras.

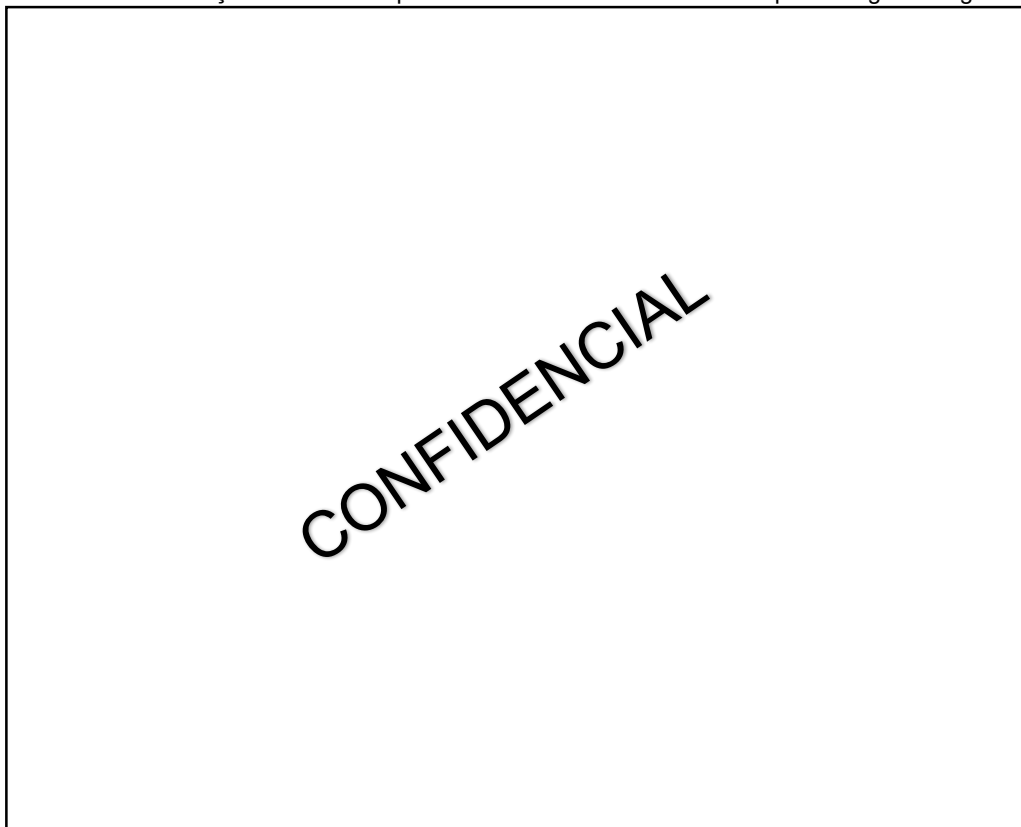
Os dois clínqueres bem como as respectivas misturas foram ainda caracterizados segundo a análise elementar carbono e enxofre permitindo verificar a homogeneidade e o teor de sulfatos das amostras.

Verificou-se um comportamento contraditório relativamente à fase C_3S . Para a amostra de clínquer A e respectivas misturas era esperado o decréscimo da concentração desta fase como se verifica com as amostras de clínquer B. A possível preparação incorreta da amostra pode ter estado na origem desta oscilação.

A adição de sulfato de cálcio contribuiu fortemente para o aumento da concentração de sulfatos, podendo ser confirmada a percentagem misturada nos diferentes clínqueres através

do balanço entre a contribuição de SO_3 do próprio clínquer e do gesso. Esta análise permite confirmar a percentagem adicionada uma vez que a sua determinação através de XRD não é concordante com a percentagem adicionada.

Tabela 4.9 – Caracterização DRX do clínquer B e das misturas de diferentes percentagens de gesso.



Denominou-se como SO_3 (%) teórico, o valor esperado para percentagem do óxido relativamente à mistura com o conteúdo de gesso desejado. A diferença entre esta percentagem teórica e a percentagem da própria mistura (determinada no ensaio) não deve ser superior a ---%. É importante referir que o limite tomado baseou-se no limite de repetibilidade da realização do ensaio acreditado em duplicado.

Os resultados desta análise C/S aos clínqueres A, B e às respetivas misturas encontram-se resumidos nas tabelas 4.10 e 4.11.

Comprova-se a concentração elevada de sulfatos no clínquer B puro, segundo a tabela 4.11.

Considerou-se o teor em sulfatos um fator relevante para o estudo da libertação de Cr(VI) solúvel segundo o método EN 196-10, ao verificar a diferença entre concentrações nas amostras isentas de gesso.

Tabela 4.10 – Análise elementar carbono e enxofre do clínquer A e respetivas misturas.

CONFIDENCIAL

Tabela 4.11 – Análise elementar carbono e enxofre do clínquer B e respetivas misturas.

CONFIDENCIAL

Os resultados da determinação de crómio hexavalente nos clínqueres e nas misturas encontram-se sumariados nas figuras 4.5 e 4.6. Os resultados dos ensaios em duplicado bem como a verificação do limite de repetibilidade entre eles podem ser consultados nas tabelas C.5 e C.6 do anexo C.

CONFIDENCIAL

Figura 4.5 – Concentração de Cr(VI) em ppm no clínquer A, clínquer B e respectivas misturas com diferentes percentagens de gesso, segundo o método EN 196-10.

Note-se que os resultados apresentados na legenda da figura 4.5 são resultados médios da determinação de crómio hexavalente segundo a norma EN 196-10, tendo sido realizados brancos sem amostra de cimento na argamassa, ou seja, o método normalizado aplicado em toda a sua extensão.

CONFIDENCIAL

Figura 4.6 – Concentração de Cr Total e Cr(VI) em ppm no clínquer A, clínquer B e respectivas misturas de diferentes percentagens de gesso.

Algumas considerações observando os resultados obtidos nas figuras 4.5 e 4.6:

CONFIDENCIAL

CONFIDENCIAL

3. A concentração de crómio total diminui na adição de ---% gesso para os dois clínqueres aumentando para percentagens mais elevadas no clínquer A, contrariamente ao clínquer B no qual as concentrações diminuem.

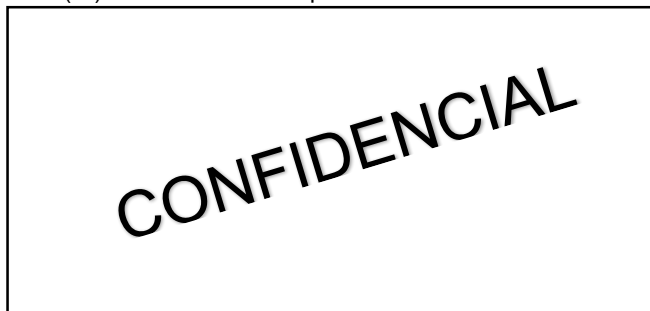
Note-se que as referências bibliográficas mencionadas não aplicam o método normalizado em toda a sua extensão, ou seja, a preparação e extração da amostra não são coincidentes com o aplicado nas amostras em discussão.

CONFIDENCIAL

Como referido anteriormente, tanto C_3A como C_4AF imobilizam cromatos e a etringite formada na hidratação destas fases imobiliza menores quantidades do metal, na presença de gesso. Esta imobilização é reversível, ou seja, se a concentração de sulfatos aumentar o equilíbrio desloca-se no sentido da formação de etringite e o crómio imobilizado é libertado para a solução [46]. O aumento da adição de gesso provocou a formação de mais etringite e menos aluminatos hidratados razão pela qual a libertação de cromatos é superior [47].

CONFIDENCIAL

Tabela 4.12 – Razão entre Cr (VI) e Cr Total nos clínqueres A e B.



Para o método EN 196-10, com ressalva na preparação da amostra e na extração, M. Frías e M. I. Sánchez de Rojas 2002 documentam uma razão de 7% entre crómio solúvel e crómio total [5] e segundo A. Estokova *et al.* 2016, os seus resultados demonstraram que apenas uma pequena quantidade de crómio hexavalente foi extraído do crómio total contido nas amostras analisadas: 0,1-1,8% [4].

Atendendo à tabela 4.12, a razão Cr(VI)/Cr total encontra-se no intervalo entre os valores apresentados por M. I. Sánchez de Rojas 2002 e A. Estokova *et al.* 2016. Outros autores estudaram a relação entre crómio hexavalente solúvel e crómio total obtidos através de métodos distintos, havendo registos de percentagens elevadas.

Em todas as experiências realizadas por M. Monceková *et al.* 2016 é analisado um clínquer oriundo da Eslováquia cuja composição química foi determinada via DRX. O clínquer eslovaco apresentou uma percentagem de C_3A de 3,0% e a determinação da sua concentração de crómio hexavalente variou em função da adição de gesso [36].

Em suma, embora os resultados obtidos difiram, estes indiciam que a percentagem inicial de sulfatos nos clínqueres ditos puros e a adição de gesso influenciam a concentração de crómio hexavalente solúvel libertada pelas amostras. No entanto, a razão Cr(VI)/Cr Total não permite retirar conclusões que admitam estimar valores plausíveis de Cr(VI) libertado para efeitos de controlo de processo, por exemplo, uma vez que seria mais expedito o controlo do crómio total em vez do hexavalente (uma preparação mais simples e maior rapidez na obtenção de resultados).

4.6 Estudo da variação da concentração de crómio hexavalente solúvel em função da percentagem de C_3A em diferentes clínqueres puros e com ---% de gesso.

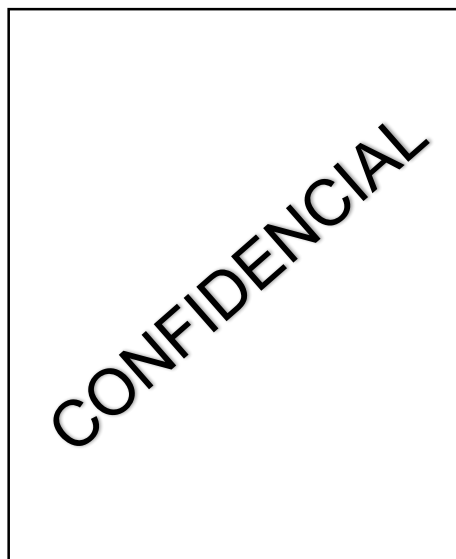
O clínquer é o constituinte principal da grande maioria dos diferentes tipos de cimento pelo que a sua quantidade influenciará a concentração de crómio hexavalente no produto final. Como tal, considerou-se pertinente estudar a variação da concentração de Cr(VI) em função percentagem de C_3A em clínqueres com composições mineralógicas distintas.

As amostras de clínquer depois de caracterizadas individualmente foram misturadas com gesso, o mesmo gesso que se encontra caracterizado no subcapítulo 4.5. Tanto os clínqueres

puros como as misturas foram analisadas por DRX, por análise elementar C/S, análise FRX aos elementos minoritários. Foi determinada a concentração de crómio hexavalente segundo o método normalizado EN 196-10.

A percentagem de adição de ---% de gesso foi escolhida por se tratar do --- limite da percentagem de constituintes minoritários adicionados ao clínquer para produzir qualquer tipo de cimento. Na tabela 4.13 constam as concentrações de C_3A obtidas por DRX de cada clínquer e das misturas com ---% de gesso. A restante caracterização das amostras pode ser consultada na tabela D.1 do anexo D e as representações dos picos de difração podem ser consultadas nas tabelas seguintes do mesmo anexo.

Tabela 4.13 – Percentagens de C_3A presentes nos clínqueres A, B, C, D, E, F e G e respetivas misturas, quantificadas via DRX.



A diferença verificada na concentração de C_3A respeitante à amostra C pode ter derivado, por exemplo, da má homogeneização do clínquer puro. O clínquer G e a mistura deste com ---% de gesso apresentam o valor mínimo de C_3A de ---% e ---% respetivamente. O clínquer A e o clínquer F detêm os valores máximos de C_3A registados no conjunto de amostras analisadas.

Na tabela 4.14 apresentam-se os resultados obtidos através da análise elementar C/S que permitiram verificar a homogeneidade da amostra (pela realização do ensaio em duplicado) e ainda comparar o conteúdo de SO_3 presente na mistura com o SO_3 teórico.

Uma vez verificada a homogeneidade das amostras preparadas foi determinada a concentração de crómio hexavalente solúvel, do Cr total e a razão entre concentrações, sumariadas na tabela 4.15.

É pertinente referir que a concentração de Cr(VI) das amostras de clínquer G se encontram fora da reta de calibração mensal referente ao mês de dezembro, onde o padrão máximo registado continha --- mg/l, ou seja, --- ppm de Cr(VI).

Tabela 4.14 – Análise elementar carbono-enxofre de clínqueres e misturas com ---% gesso.

CONFIDENCIAL

Tabela 4.15 – Resumo das concentrações de Cr(VI), Cr Total, razão entre concentrações e dos teores de C_3A das --- amostras de clínquer.

CONFIDENCIAL

Pode afirmar-se que valor obtido, embora tenha sido determinado através do espectrofotômetro, foi extrapolado. A amostra poderia ter sido diluída para se obter um valor mais fidedigno, no entanto para a comparação de resultados não houve necessidade de determinar com exatidão o valor, apenas o comportamento que este teria com adição do gesso.

CONFIDENCIAL

De entre outros fatores, a fase mineralógica aluminato tricálcico desempenha um papel marcante nas características pretendidas na produção de um cimento conforme, a par com outras fases de igual importância.

CONFIDENCIAL

Figura 4.7 – Variação da concentração de Cr(VI) em função da percentagem de aluminato tricálcico nos clínqueres A, B, C, D, E, F e G e nas misturas com ---% gesso.

Posto isto, sabe-se que a etringite (um produto da hidratação de C_3A na presença de gesso e água) demonstra potencial para imobilizar iões Cr. A substituição pode ocorrer entre Al^{3+} e Cr^{3+} e SO_4^{2-} por CrO_2^{2-} [7]. Para a fase C_3A , em ensaios onde as concentrações de crómio são muito elevadas, são identificados compostos de hexavalência e trivalência, sendo sugerido que sejam responsáveis pela lixiviação de crómio hexavalente. A formação de etringite desencadeia a libertação de Cr(VI) aprisionados na estrutura cristalina do C_3A . [41]

A substituição entre grupos e a presença de compostos com crómio na sua composição podem ser indicadas como uma causa para o aumento da concentração de Cr(VI) solúvel das amostras estudadas.

As concentrações de crómio hexavalente e crómio total em função dos clínqueres com diferentes concentrações em C₃A representam-se na figura 4.8. Observando a figura não se verifica qualquer relação entre concentrações pois têm um comportamento aleatório, não apresentando uma tendência ou um padrão.

CONFIDENCIAL

Note-se que à exceção dos clínqueres A e F, a concentração de Cr(VI) diminui com a adição de ---% de gesso relativamente à concentração registada para os clínqueres puros.

CONFIDENCIAL

Figura 4.8 – Concentração de Cr(VI) e Cr total em ppm nos clínqueres A, B, C, D, E, F e G e respectivas misturas com ---% de gesso.

Em suma, o estudo da fase mineralógica C₃A mostrou resultados discordantes o que indicia que outras fases mineralógicas do clínquer influenciam a concentração de Cr(VI) libertado.

4.7 Estudo da influência da adição de *filler* na concentração de crómio hexavalente solúvel em cimentos do tipo I.

A escolha dos cimentos do tipo I, e nomeadamente o cimento CEM I 52,5R do Outão e a sua mistura com *filler*, deveu-se à percentagem de clínquer superior a 90%, neste tipo de cimento apenas se adiciona gesso o restante corresponde a clínquer, que caracteriza este tipo

de cimento, revelando-se um fator de elevado interesse no estudo de libertação de crómio hexavalente solúvel.

CONFIDENCIAL

O *filler* apresentou uma perda ao fogo a 950°C de ---% e --- % de CO₂ médio através da análise elementar C/S. O teor em sulfatos registado foi de ---% segundo esta ultima análise.

CONFIDENCIAL

O critério adotado para a verificação da homogeneidade das amostras foi o critério normalizado que limita em ---% a diferença entre percentagens de CO₂ da análise C/S de uma amostra realizada em duplicado, onde a diferença deve ser inferior ao limite.

Para a verificação do conteúdo de *filler* adicionado ao cimento, sabe-se que cada mistura tem uma determinada percentagem teórica/esperada de CO₂. Esta percentagem é calculada através da contribuição percentual de CO₂ do próprio cimento somado à contribuição de CO₂ característico do *filler*. O valor teórico é subtraído ao valor médio de CO₂ da amostra e, se não exceder ---%, é aceite.

O teor de *filler* presente nas misturas e a homogeneidade destas foram verificados segundo a análise elementar C/S e sumariam-se na tabela 4.16. Foi ainda realizado o ensaio de perda ao fogo a 950°C para o cimento CEM I 52,5 R (A) e respetivas misturas apresentando-se os resultados na tabela F.2 no anexo F. Neste anexo, consta a mesma verificação do conteúdo de *filler*, considerando as diferentes percentagens de CO₂ segundo o ensaio de perda ao fogo.

A tabela 4.17 sumaria a caracterização mineralógica do cimento CEM I 52.5 R (A) e as misturas deste com *filler* onde, numa primeira abordagem, a variação da percentagem de gesso total entre a amostra de cimento e a primeira mistura pode dever-se à má homogeneização da amostra de cimento no próprio saco.

Tabela 4.16 – Resultados da análise C/S de CEM I 52,5 R (A) e respectivas misturas com diferentes percentagens de *filler*.

CONFIDENCIAL

Tabela 4.17 – Caracterização mineralógica via DRX das misturas de *filler* e CEM I 52,5 R (A).

CONFIDENCIAL

No que respeita o cimento CEM I 52,5 R (B) caracterizado nas tabelas seguintes, constatou-se que a sua análise elementar C/S não carecia de análises em duplicado (tabela 4.18). No entanto, para verificar a homogeneidade da amostra depois de sujeitada ao misturador, o ensaio foi feito em duplicado.

Relativamente ao ensaio de perda ao fogo a 950°C, este não foi realizado para a amostra B uma vez que a determinação de CO₂ através da análise elementar se revelou suficiente.

Tabela 4.18 – Resultados da análise elementar C/S do CEM I 52,5 R (B) e respetivas misturas com diferentes percentagens de *filler*.

CONFIDENCIAL

Confirmou-se a necessidade de realizar novas misturas para as amostras com ---% de *filler* devido ao facto das primeiras misturas se encontrarem fora do limite estabelecido para verificação da quantidade de CO₂, denominando-as como ---% *Filler* – II e ---% *Filler* – II.

Na tabela 4.19 apresentam-se as percentagens de cada constituinte mineralógico do cimento CEM I 52,5 R (B) bem como das suas misturas. A percentagem de calcário total considerou-se um bom indicador do conteúdo de *filler*.

O cimento CEM I 42,5 R foi caracterizado à semelhança dos outros cimentos já discutidos. Podem consultar-se na tabela 4.20 os resultados obtidos pela análise elementar C/S e a caracterização mineralógica por DRX, na tabela 4.21. Segundo a tabela 4.20, a quantidade de *filler* presente nas diferentes amostras respeitou o limite estabelecido para a diferença entre valores de CO₂, concluindo-se que têm a quantidade pretendida na sua composição.

CONFIDENCIAL

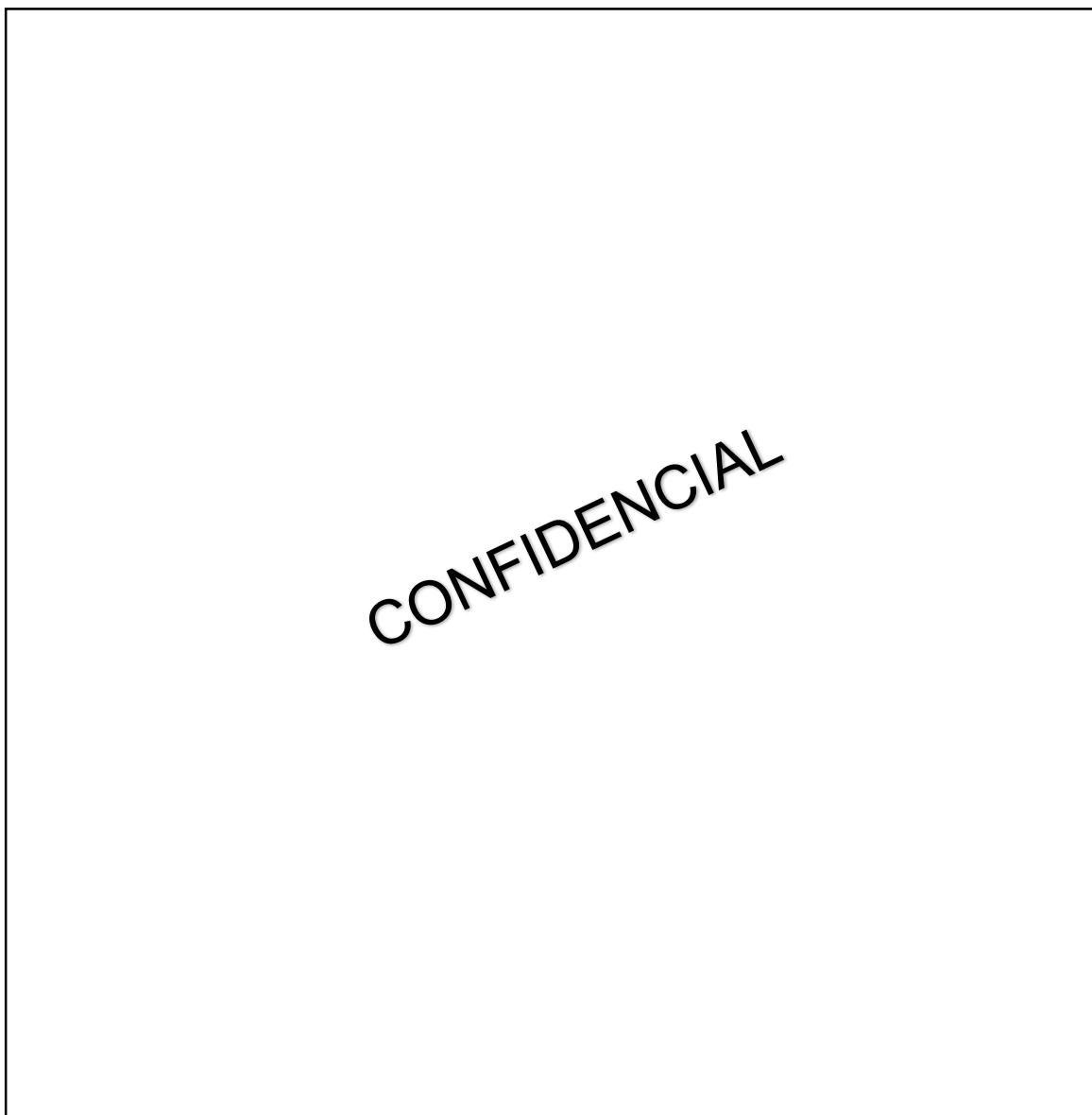
Tabela 4.19 – Caracterização mineralógicas via DRX de misturas de *filler* e CEM I 52,5 R (B).

CONFIDENCIAL

Tabela 4.20 – Resultados da análise elementar carbono-enxofre de CEM I 42,5 R e respectivas misturas com diferentes percentagens de *filler*.

CONFIDENCIAL

Tabela 4.21 – Caracterização DRX de misturas de *filler* e CEM I 42,5 R.



Os resultados das concentrações de crómio hexavalente solúvel obtidos através do método EN 196-10 encontram-se tabelados na figura 4.9. Os resultados em duplicado para o CEM I 52,5 R (A) podem ser consultados na tabela E.3 do anexo E e os restantes cimentos nas tabelas seguintes, no anexo E. Para os restantes cimentos o método de determinação de Cr(VI) não foi aplicado em toda a sua extensão.

A representação gráfica facilita a compreensão da evolução da concentração do metal na sua forma hexavalente mediante o aumento do conteúdo em *filler*. Sabe-se que, segundo S. Bodaghpour *et al.* 2012, a adição de calcário modifica a interação entre Cr e C₃A na formação de Cr-ettringite [11].

CONFIDENCIAL

Figura 4.9 – Concentração de Cr(VI) (ppm) em função da percentagem de calcário adicionado aos três cimentos do tipo I.

Relativamente à concentração de crómio total confirma-se uma diminuição na sua concentração. Contudo, algumas amostras encontram-se desfasadas da tendência para a diminuição de Cr total como as amostras --- puro e ---, por exemplo. Este desfasamento pode ter derivado da homogeneidade incorreta do cimento que serve de base para as misturas.

Como foi referido anteriormente, o *filler* não continha crómio hexavalente e embora tenha sido determinado o crómio total nele contido, este não aumentou a concentração solubilizada, como se pode comprovar pela figura. Assim, pode concluir-se que a adição de *filler* em quantidades elevadas diminui a concentração de crómio hexavalente solubilizado pelo facto de diminuir a percentagem de clínquer da mistura e a maior fonte de crómio hexavalente advém do clínquer e não do filler introduzido.

4.8 Divergências na metodologia aplicada na extração de crómio hexavalente comum aos métodos de determinação por absorção atómica e espectrofotómetro.

CONFIDENCIAL

A tabela 2.22 sumaria os resultados obtidos pelos dois métodos de determinação. Atendendo aos resultados obtidos por absorção atómica, verifica-se a diminuição da

concentração de crómio com o aumento da percentagem de filler, excetuando na última amostra, verificando-se ainda a diferença entre métodos. Esta diferença pode estar associada a divergências no procedimento aplicado para a extração explicitado na norma EN 196-10, que é comum aos dois métodos de determinação.

Tabela 4.22 – Concentração de Cr(VI) das misturas de CEM I 42,5 R com *filler* determinada por espectrofotometria e absorção atómica.

CONFIDENCIAL

Durante o ensaio de determinação de Cr(VI) por absorção atómica verificaram-se alguns desvios ao procedimento como:

CONFIDENCIAL

CONFIDENCIAL

Atendendo às divergências e acontecimentos explicitados, o resultado obtido para a amostra com ---% de *filler* carecia de uma segunda análise, por exemplo após aplicar o branco ao equipamento para certificar que não houve contaminação por parte da amostra anterior e, caso se mantivesse o resultado, repetir todo o ensaio e comparar resultados. No entanto, a repetição não foi possível devido à falta de amostra.

CONFIDENCIAL

O método foi novamente aplicado para determinar a concentração de crómio hexavalente das misturas de cimento CEM I 52,5 R (B) com *filler*. Na determinação da concentração de Cr(VI) solúvel por absorção atómica para as misturas enunciadas na tabela 4.23 foram alteradas algumas das ações descritas anteriormente.

CONFIDENCIAL

Tabela 4.23 – Concentração de Cr(VI) das misturas de CEM I 52,5 R (B) com *filler* determinada por espectrofotometria e absorção atómica.

CONFIDENCIAL

CONFIDENCIAL

CONFIDENCIAL

No que respeita a diferença entre métodos verifica-se um aumento de uma amostra de cimento para a outra, segundo as tabelas 4.22 e 4.23. Este aumento carece de um estudo mais aprofundado. No entanto verifica-se novamente o comportamento decrescente para as diferentes amostras.

4.9 Estudo do comportamento da concentração de Cr(VI) mediante a adição de agente redutor REDUTIS 50 ao clínquer B e a misturas deste clínquer com diferentes percentagens de gesso.

A adição de agente redutor, conforme o explicitado anteriormente, é feita no momento imediatamente antes da moagem.

Experimentalmente, como o agente redutor se encontra no estado líquido, quando adicionado ao clínquer B moído aglomerou, não sendo possível a sua mistura com a restante amostra mesmo com o auxílio do misturador. A figura 4.10 ilustra a formação do agregado de agente redutor e clínquer.



Figura 4.10 – Comportamento do agente redutor REDUTIS 50 quando adicionado a clínquer B moído.

A solução para prosseguir o estudo consistiu na adição do agente à água da argamassa que antecede a filtração para posterior determinação de crómio hexavalente, segundo o método EN 196-10.

Os resultados apresentados são baseados na quantidade utilizada no processo de produção, de onde derivou o cálculo da massa de redutor necessário para a quantidade de cimento usada na amassadura.

CONFIDENCIAL

Atendendo ao exposto na tabela 4.24, a massa de redutor calculada para a massa de cimento utilizada na argamassa reduziu a concentração de crómio em aproximadamente --- ppm.

Tabela 4.24 – Concentração de Cr(VI) resultantes da dissolução de diferentes massas de agente redutor na água da amassadura do clínquer B.

CONFIDENCIAL

Prosseguiu-se o estudo com diferentes massas de agente redutor para determinar o valor de agente redutor que permite obter uma concentração de crómio hexavalente dentro da especificação da diretiva europeia.

Na figura 4.11 encontra-se representada a reta da regressão linear cuja equação permite determinar a massa de agente redutor para a qual o valor de crómio solúvel não excede --- ppm.



Figura 4.11 – Variação da concertação de crómio hexavalente em função da massa de agente redutor dissolvida na água da amassadura de clínquer B.

Considerando o estudo da influência da adição de gesso sobre a concentração de Cr(VI) foram realizadas novas misturas com ---, ---, --- e --- de gesso com vista a compreender o comportamento da concentração de Cr(VI) solúvel perante a adição do agente redutor na água da amassadura.



Figura 4.12 – Comportamento da concentração de Cr(VI) nas misturas de clínquer B puro e misturado com gesso, na presença e ausência de Redutis 50 na água da argamassa.

Embora a presença de gesso nas misturas potencie a libertação de crómio hexavalente solúvel (que se pensa estar aprisionado na estrutura cristalina), a adição em média de --- g de agente redutor assegura a concentração inferior ao limite definido, reduzindo aproximadamente --- ppm.

CONFIDENCIAL

Assim, a quantidade calculada para adição durante a moagem considerando o estudo elaborado é de --- g/ton (ppm).

4.10 Determinação da concentração de crómio total em combustíveis derivados de resíduos

As amostras médias mensais de CDR foram sujeitas parcialmente ao método de digestão em bomba calorimétrica (o que é feito à semelhança do método de determinação de cloretos), de onde resultou a amostra para análise via ICP.

A concentração de crómio total foi determinada no laboratório de qualidade através de FRX sendo apresentados os valores determinados pelos dois métodos na tabela 4.25. Os valores em --- podem ser consultados na tabela F.1 do anexo F.

A determinação da concentração de crómio total nas amostras de combustíveis considerou-se relevante, uma vez que as cinzas dos combustíveis que contêm materiais inorgânicos e metais em quantidades traço combinam com silicatos e são incorporadas no clínquer [10].

Tabela 4.25 – Concentrações de Cr Total nas amostras médias mensais de CDR, determinadas via FRX e ICP

CONFIDENCIAL

Posto isto, embora as determinações segundo as duas técnicas revelem concentrações diferentes (pois os métodos de determinação são distintos e o método de preparação também) comprova-se a existência deste metal nos combustíveis alternativos e, acredita-se que contribuam para o aumento da concentração de crómio no processo e no produto final.

5 CONCLUSÕES

A diretiva 2003/53/EC10 veio regular a concentração de crómio (VI) solúvel em água, limitando a concentração máxima de crómio hexavalente em 2 ppm no cimento e derivados. O objetivo da presente dissertação incide sobre o estudo das variáveis que influenciam a libertação de crómio (VI) na hidratação do cimento, incluindo a verificação e validação parcial do método de determinação.

Os resultados obtidos na verificação e validação parcial do método de determinação de Cr (VI) mostram que as curvas de calibração de periodicidade mensal diferem pouco entre elas. A gama de trabalho é baseada nos padrões utilizados na calibração do espectrofotómetro e encontra-se entre 0,1 mg/l (0,5 ppm) e 1,5 mg/l (7,5 ppm). Foi calculado o limite de quantificação considerando um coeficiente de variação de 6%. Relativamente ao estudo da precisão do método, verificou-se a sua repetibilidade inferior a 0,15 ppm (limite imposto pela norma). A reprodutibilidade não foi determinada devido à ausência de amostras interlaboratoriais.

A precisão intermédia pode ser determinada com a mesma amostra ao longo de um período de tempo prolongado não tendo sido possível executar.

Atendendo à inexistência de um material de referência ou padrão interno, a exatidão do método não foi determinada.

O desenvolvimento do método expedito derivou da necessidade de um método alternativo para controlo de processo e permitiu estabelecer uma correlação entre a determinação da concentração de Cr(VI) solúvel por aplicação do método normalizado e pela aplicação do método expedito, tendo-se obtido um coeficiente de correlação de 0,94. Os métodos diferem na preparação da amostra de na extração tendo em comum a determinação da concentração de Cr(VI).

Com o objetivo de determinar a concentração de Cr(VI) em matérias-primas e aditivos, foi estudado o método de digestão alcalina em amostras cuja concentração de Cr(VI) se conhecia através do método EN 196-10. Os resultados apresentaram diferenças acentuadas entre os dois métodos tendo sido descartado o método de digestão. Determinou-se que o uso de reagentes com ligeiras diferenças dos requeridos pelo procedimento experimental possa ter estado na origem do insucesso do método.

O recurso ao diagrama de Ishikawa acompanhado pelo conhecimento do estado da arte dos fatores que influenciam a concentração de Cr(VI) no cimento permitiu concluir que as condições de operação do forno (nomeadamente a temperatura da câmara, atmosfera oxidativa, teor de oxigénio e alcalis) contribuem fortemente para a oxidação do crómio e consequentemente para o aumento de Cr(VI) no cimento. Também a adição de gesso foi considerada um fator de elevada contribuição, não pela concentração do metal no aditivo, mas pelo comportamento da concentração de Cr(VI) nas reações de hidratação aquando da sua

adição. Outros fatores foram ainda discutidos, como os combustíveis ou a moagem de clínquer com contribuições medianas e baixas, respetivamente, para a concentração de Cr(VI) no produto final, por exemplo.

A caracterização das amostras de clínquer, gesso, cimentos do tipo I e *filler* foi indispensável para compreender a influência na concentração de Cr(VI) das combinações de clínquer com gesso e de cimentos do tipo I com *filler*, para além de verificar a homogeneidade das amostras. Note-se que tanto a concentração total de crómio no gesso como no *filler* se encontram dentro dos valores determinados por diferentes referências bibliográficas.

No caso em que foi estudada a adição de gesso a dois clínqueres com composições mineralógicas diferentes, o clínquer A e B com revelaram comportamentos distintos.

As misturas de clínquer A com diferentes teores de gesso aumentaram a sua concentração em sulfatos, como seria de esperar, e a concentração de Cr(VI) libertada aumentou a par com o aumento da percentagem de gesso adicionado. As misturas do clínquer B apresentam o valor máximo de Cr(VI) para a primeira mistura diminuindo a concentração de Cr(VI) com o aumento de gesso adicionado. O comportamento das misturas indicia a influência dos restantes constituintes mineralógicos do clínquer.

Em suma, embora os resultados sejam discordantes permitiram inferir que a percentagem inicial de sulfatos influencia a libertação de Cr(VI) nas amostras puras e o aumento da quantidade de gesso adicionada tende a aumentar a libertação de Cr (VI). A razão entre Cr(VI) e Cr Total não apresentou qualquer tendência e/ou padrão que permita prever a concentração de Cr(VI) em função do Cr Total ou vice-versa.

O trabalho desenvolvido com amostras de clínquer com diferentes percentagens de C₃A e com uma concentração conhecida de gesso adicionado permitiu constatar que, à exceção do clínquer A e F, a concentração de Cr(VI) diminui com a adição de gesso relativamente à concentração registada para os clínqueres puros. O clínquer G libertou a concentração máxima de Cr(VI) das sete amostras estudadas e apenas uma das amostras libertou uma concentração de Cr(VI) inferior ao limite permitido pela diretiva. Posto isto, também o estudo do constituinte C₃A indicia que os constituintes do clínquer têm influência na concentração de Cr(VI) libertado.

A adição de *filler* a cimentos do tipo I permitiu verificar a diminuição na concentração de Cr(VI) libertada em função do aumento da adição deste constituinte. No entanto esperava-se que a concentração de Cr(VI) diminuísse, como se veio a verificar. A adição de *filler* aos três cimentos do tipo I leva a que este se aproxime de um cimento do tipo II (um cimento com concentração de calcário elevada). Apesar dos três cimentos estudados diminuírem a concentração de Cr (VI) solúvel com a adição de *filler*, só um deles apresentou valores abaixo de 2 ppm.

Foram realizados ensaios comparativos entre os métodos de determinação de Cr (VI) nas misturas preparadas ao serem analisados por espectroscopia e espectrofotometria. Os resultados obtidos são diferentes.

O estudo do comportamento da concentração de Cr(VI) mediante a adição de agente redutor na água da argamassa permitiu determinar a quantidade de agente redutor (para uma tonelada de cimento) a adicionar para que a concentração de Cr(VI) na amostra se encontre abaixo da concentração de especificação da empresa, para a amostra estudada. De forma absoluta conseguiu-se comprovar que a adição de agente redutor permite reduzir a concentração de Cr(VI) no cimento.

A análise através de ICP e FRX permitiu constatar a presença de crômio nos combustíveis derivados de resíduos. Por se tratar de um metal pouco volátil, este fica retido na câmara do forno sendo aprisionado pelas fases constituintes do clínquer durante a sua formação, aumentando assim o crômio total no processo.

6 BIBLIOGRAFIA

- [1] P. Hewlett, *Lea's Chemistry of Cement and Concrete*, vol. 58, no. 10. 2004.
- [2] "Histórico do Cimento." [Online]. Available: http://www.secil.pt/default.asp?pag=historico_cimento. [Accessed: 06-Nov-2016].
- [3] I. M. B. Bolas, "As novas tecnologias do cimento e a materialização do Corporativismo Português," *Estado, Soc. e Mercados num mundo Glob. - ---III Encontro APHES*, pp. 1–18, 2013.
- [4] A. Eštoková, L. Palaščíková, E. Singovszká, and M. Holub, "Analysis of the chromium concentrations in cement materials," in *Procedia Engineering*, 2012, vol. 42, no. August, pp. 123–130.
- [5] M. I. Frías, M. Sánchez Rojas, "Total and soluble chromium , nickel and cobalt content in the main materials used in the manufacturing of Spanish commercial cements," *Cem. Concr. Res.*, vol. 32, pp. 435–440, 2002.
- [6] X. Li, C. He, Y. Bai, B. Ma, G. Wang, and H. Tan, "Stabilization/solidification on chromium (III) wastes by C3A and C3A hydrated matrix," *J. Hazard. Mater.*, vol. 268, pp. 61–67, 2014.
- [7] Q. Y. Chen, M. Tyrer, C. D. Hills, X. M. Yang, and P. Carey, "Immobilisation of heavy metal in cement-based solidification/stabilisation: A review," *Waste Management*, vol. 29, no. 1. Elsevier Ltd, pp. 390–403, 2009.
- [8] S. Sinyoung, P. Songsirittitigul, S. Asavapisit, and P. Kajitvichyanukul, "Chromium behavior during cement-production processes: A clinkerization, hydration, and leaching study," *J. Hazard. Mater.*, vol. 191, no. 1–3, pp. 296–305, 2011.
- [9] D. Stephan, H. Maleki, D. Knöfel, B. Eber, and R. Härdtl, "Influence of Cr, Ni, and Zn on the properties of pure clinker phases Part I. C3S," *Cem. Concr. Res.*, vol. 29, pp. 545–552, 1999.
- [10] M. A. Trezza and A. N. Scian, "Burning wastes as an industrial resource. Their effect on Portland cement clinker," *Cem. Concr. Res.*, vol. 30, no. 1, pp. 137–144, 2000.
- [11] S. Bodaghpour, N. B. Joo, and S. Ahmadi, "A review on the existence of chrome in cement and environmental remedies to control its effects," *Int. J. Geol.*, vol. 6, no. 2, pp. 62–67, 2012.
- [12] E. Erdem, R. Donat, and K. Esen, "Removal of soluble Cr(VI) in cements by ferrous sulphate monohydrate, solid lignin and other materials," 2011.
- [13] J. Oravec, A. Estokova, and S. Demcak, "The Rate of Chromium Leaching from Slag-based Cement Composites in Different Leachants," *Int. J. Mater.*, vol. 3, pp. 56–59, 2016.
- [14] "DIRECTIVA 2003/53/CE DO PARLAMENTO EUROPEU E DO CONSELHO," *J. Of. da União Eur.*, 2003.
- [15] I. Tanjić, A. Cipurković, and S. Micević, "Effect of raw materials and reduction agents on hexavalent chromium levels on portland cement," in *Trends in the Development of Machinery and Associated Technology*, 2011, no. September, pp. 717–720.
- [16] "Empresa." [Online]. Available: <http://www.secil.pt/default.asp?pag=empresa>. [Accessed: 07-Nov-2016].
- [17] "Secil Outão." [Online]. Available: <http://www.secil.pt/default.asp?pag=outao>. [Accessed: 07-Nov-2016].
- [18] "Factos Históricos." [Online]. Available: <http://www.secil.pt/default.asp?pag=historico>. [Accessed: 07-Nov-2016].

- [19] Secil - Companhia Geral de Cal e Cimento S.A., "SECIL - Relatório ambiental e social," 2002.
- [20] Secil - Companhia Geral de Cal e Cimentos, "Uma Homenagem ao Passado, a Olhar Sobre o Futuro," 2010.
- [21] "Certificação Ambiental." [Online]. Available: http://www.secil.pt/default.asp?pag=cert_amb. [Accessed: 07-Nov-2016].
- [22] "Laboratório de Qualidade do Outão (LQLO)." [Online]. Available: <http://www.secil-group.com/produtos-e-servicos/assistencia-tecnica/laboratorio-de-qualidade-do-outao-lqlo/>.
- [23] Secil - Companhia Geral de Cal e Cimentos, "Processo de fabrico do Cimento." [Online]. Available: http://www.secil.pt/default.asp?pag=proc_fabrico. [Accessed: 05-Nov-2016].
- [24] "Estudo de Impacte Ambiental da Co-Inceneração de Resíduos Industriais Perigosos na Fábrica da SECIL-Outão," no. 3, pp. 1–94.
- [25] A. Gomes, A. P. F. Pinto, and J. B. Pinto, "Cimento Portland e Adições," p. 52, 2013.
- [26] "Diagrama de fabrico de cimento." [Online]. Available: http://www.secil.pt/pdf/proc_produtivo.pdf. [Accessed: 14-Nov-2016].
- [27] IPQ, "NP EN 197-1:2012 Composição, especificações e critérios de conformidade para cimentos correntes.," p. 197, 2012.
- [28] G. Laforest and J. Duchesne, "Immobilization of chromium (VI) evaluated by binding isotherms for ground granulated blast furnace slag and ordinary Portland cement," *Cem. Concr. Res.*, vol. 35, no. 12, pp. 2322–2332, 2005.
- [29] D. Stephan, R. Mallmann, D. Knöfel, and R. Härdtl, "High intakes of Cr, Ni, and Zn in clinker - Part I. Influence on burning process and formation of phases," *Cem. Concr. Res.*, vol. 29, no. 1999, pp. 1949–1957, 1999.
- [30] W. Motzer, "Chemistry, Geochemistry, and Geology of Chromium and Chromium Compounds," in *Chromium(VI) Handbook*, CRC Press, 2004, pp. 23–91.
- [31] R. Roskovic, I. Stipanovic Oslakovic, J. Radic, and M. Serdar, "Effects of chromium(VI) reducing agents in cement on corrosion of reinforcing steel," *Cem. Concr. Compos.*, vol. 33, no. 10, pp. 1020–1025, 2011.
- [32] V. Gómez and M. P. Callao, "Chromium determination and speciation since 2000," *TrAC - Trends Anal. Chem.*, vol. 25, no. 10, pp. 1006–1015, 2006.
- [33] K. A. Stancheva, B. I. Bogdanov, D. P. Georgiev, Y. H. Hristov, and I. G. Markovska, "Spectrophotometric determination of hexavalent chromium content in commercial cement - an assessment of the optimal conditions for the analysis of chromium (VI)," *Eurasian J. Anal. Chem.*, vol. 8, no. 1, pp. 10–16, 2013.
- [34] L. Hills and V. C. Johansen, "Hexavalent Chromium in Cement Manufacturing: Literature Review." [Online]. Available: <http://uniwinchemical.com/products/ferrous-sulfate-hexavalent-chromium-in-cement-manufacturing.html>.
- [35] S. S. Potgieter, N. Panichev, J. H. Potgieter, and S. Panicheva, "Determination of hexavalent chromium in South African cements and cement-related materials with electrothermal atomic absorption spectrometry," *Cem. Concr. Res.*, vol. 33, no. 10, pp. 1589–1593, 2003.
- [36] M. Monceková, R. Novotný, J. Koplík, L. Kalina, V. Bílek, and F. Šoukal, "Hexavalent Chromium Reduction by Ferrous Sulphate Heptahydrate Addition into the Portland Clinker," in *Procedia Engineering*, 2016, vol. 151, no. VI, pp. 73–79.
- [37] M. Magistri and D. Padovani, "Chromate reducing agents," 2005.
- [38] A. Estokova, L. Palascakova, and M. Kovalcikova, "Chromium-leaching study of

- cements in various environments,” vol. 10, no. 6, pp. 706–709, 2016.
- [39] Y.-L. Chen, J.-E. Chang, Y.-C. Lai, and M.-S. Ko, “Effects of sintering atmosphere on cement clinkers produced from chromium-bearing sludge,” *J. Air Waste Manage. Assoc.*, vol. 62, no. 5, pp. 587–593, 2012.
 - [40] Joint Research Centre, “Production of Cement , Lime and Magnesium Oxide,” 2013.
 - [41] D. Stephan, H. Maleki, D. Knöfel, B. Eber, and R. Härdtl, “Influence of Cr, Ni, and Zn on the properties of pure clinker phases Part II . C3A and C4AF,” *Cem. Concr. Res.*, vol. 29, pp. 651–657, 1999.
 - [42] J. Guertin, “Toxicity and Health Effects of Chromium (All Oxidation States),” in *Chromium (VI) Handbook*, 2005, pp. 215–234.
 - [43] U. Kääntee, R. Zevenhoven, R. Backman, and M. Hupa, “Cement manufacturing using alternative fuels and the advantages of process modelling,” *Fuel Process. Technol.*, vol. 85, no. 4, pp. 293–301, 2004.
 - [44] P. Pipilikaki, M. Katsioti, D. Papageorgiou, D. Fragoulis, and E. Chaniotakis, “Use of tire derived fuel in clinker burning,” *Cem. Concr. Compos.*, vol. 27, no. 7–8, pp. 843–847, 2005.
 - [45] D. Padovani, J. M. Soriano, M. Magistri, and M. Nicodemi, “Estudio sobre el mecanismo de liberación del cromato soluble durante la hidratación del clínker,” pp. 1–14, Sep-2006.
 - [46] M. Magistri and D. Padovani, “The Release Mechanism of Hexavalent Chromium,” 2006.
 - [47] M. Magistri, T. Cerulli, D. Padovani, F. Cella, and A. L. Presti, “The Effect of Cement Hydration on the Release Mechanism of Soluble Chromates,” *12th Int. Congr. Chem. Cem.*, no. Vi, 2007.
 - [48] M. Frías and M. I. Sánchez Rojas, “Determination and quantification of total chromium and water soluble chromium contents in commercial cements,” *Cem. Concr. Res.*, vol. 25, no. 2, pp. 433–439, 1995.
 - [49] M. A. Trezza and A. N. Scian, “Waste with chrome in the Portland cement clinker production,” *J. Hazard. Mater.*, vol. 147, no. 1–2, pp. 188–196, 2007.
 - [50] IPQ, “EN 196-10 - Methods of testing cement. Part 10: Determination of the water-soluble chromium (VI) content of cement,” 2006.
 - [51] IPQ, “NP EN 196-2:2014 - Métodos de ensaio de cimentos. Parte 2: Análise química dos cimentos.” 2014.
 - [52] “Method 3060 A - Alkaline digestion for hexavalent chromium,” no. December, pp. 41–43, 1996.
 - [53] Malvern Instruments Limited, “Mastersizer S, Mastersizer 2000 and Mastersizer 3000: Method transfer – how to get the same results on all three systems,” 2015.
 - [54] I. Castro Augusto; Cabrita, Luís; Marques, Aida; Contreiras, Ana; Ferreira, Arsénio; Alfaiate, Bárbara; Cartiga, Berta; Rola, Elsa; Lourenço, Helena; Fernandes, Hélia; Móra, Ilda; Andrade, *Validação de Métodos Internos de Ensaio em Análise Química*, vol. 13. 2000.

ANEXOS

A. VALIDAÇÃO DO MÉTODO EN 196-10 –DETERMINAÇÃO DE CR(VI) SOLÚVEL NO CIMENTO

Tabela A.1 – Resultados da determinação de Cr(VI) da amostra CEM II/B-L 32,5 N em datas diferentes.

CONFIDENCIAL

Tabela A.2 - Resultados da determinação de Cr(VI) do padrão de concentração intermédia em datas diferentes.

CONFIDENCIAL

B. MÉTODO EXPEDITO

Tabela B.1 – Resultados obtidos na determinação de Cr(VI) segundo o método normalizado e o método expedito utilizados para obtenção da correlação.

CONFIDENCIAL

Tabela B.2 – Resultados de Concentrações de Cr(VI) solúvel em amostras de cimento pontuais e respectivas concentrações calculadas através da equação de correlação.

CONFIDENCIAL

C. ESTUDO DA INFLUÊNCIA DA ADIÇÃO DE GESSO EM DOIS CLINQUERES COM DIFERENTES COMPOSIÇÕES.

Tabela C.1 – Caracterização FRX de clínquer A e das respectivas misturas com diferentes percentagens de gesso.

CONFIDENCIAL

Tabela C.2 – Caracterização FRX do clínquer B e das respectivas misturas com diferentes percentagens de gesso.

CONFIDENCIAL

CONFIDENCIAL

Figura C.1 – Representação das fases mineralógicas do gesso.

CONFIDENCIAL

Figura C.2 – Representação das fases mineralógicas do clínquer A.

CONFIDENCIAL

Figura C.3 – Representação das fases mineralógicas da mistura da clínquer A com ---% de gesso.

CONFIDENCIAL

Figura C.4 – Representação das fases mineralógicas da mistura da clínquer A com ---% de gesso.

CONFIDENCIAL

Figura C.5 – Representação das fases mineralógicas da mistura da clínquer A com ---% de gesso.

CONFIDENCIAL

Figura C.6 – Representação das fases mineralógicas da mistura da clínquer A com ---% de gesso.

CONFIDENCIAL

Figura C.7 – Representação das fases mineralógicas do clínquer B.

CONFIDENCIAL

Figura C.8 – Representação das fases mineralógicas da mistura da clínquer B com ---% de gesso.

CONFIDENCIAL

Figura C.9 – Representação das fases mineralógicas da mistura da clínquer B com ---% de gesso.

CONFIDENCIAL

Figura C.10 – Representação das fases mineralógicas da mistura da clínquer B com ---% de gesso.

CONFIDENCIAL

Figura C.11 – Representação das fases mineralógicas da mistura da clínquer B com ---% de gesso.

Tabela C.3 – Resultados de perda ao fogo a 950°C de clínquer A e misturas de clínquer A com ---%, ---%, ---% e ---% de gesso.

CONFIDENCIAL

Tabela C.4 – Resultados de perda ao fogo a 950°C de clínquer B e misturas de clínquer B com ---%, ---%, ---% e ---% de gesso.

CONFIDENCIAL

Tabela C.5 – Determinação de Cr(VI) solúvel no clínquer A e nas suas misturas.

CONFIDENCIAL

Tabela C.6 – Determinação de Cr(VI) solúvel no clínquer B e nas suas misturas.

CONFIDENCIAL

Tabela C.7 – Análise FRX de elementos minoritários gesso.

CONFIDENCIAL

Tabela C.8 – Análise FRX de elementos minoritários no clínquer A e nas respectivas misturas.

CONFIDENCIAL

Tabela C.9 – Análise FRX de elementos minoritários no clínquer B e nas respectivas misturas.

CONFIDENCIAL

Tabela C.10 – Quantificação FRX de elementos majoritários do clínquer A e das misturas com ---%, ---%, ---% e ---% de gesso.

CONFIDENCIAL

Tabela C.11 – Quantificação FRX de elementos majoritários do clínquer B e das misturas com ---%, ---%, ---% e ---% de gesso.

CONFIDENCIAL

CONFIDENCIAL

Figura C.12 – Distribuição granulométrica de clínquer A.

CONFIDENCIAL

Figura C.13 – Distribuição granulométrica da mistura de clínquer A com ---% de gesso.

CONFIDENCIAL

Figura C.14 – Distribuição granulométrica da mistura de clínquer A com ---% de gesso.

CONFIDENCIAL

Figura C.15 – Distribuição granulométrica da mistura de clínquer A com ---% de gesso.

CONFIDENCIAL

Figura C.16 – Distribuição granulométrica da mistura de clínquer A com ---% de gesso.

CONFIDENCIAL

Figura C.17 – Distribuição granulométrica da mistura de clínquer B.

CONFIDENCIAL

Figura C.18 – Distribuição granulométrica da mistura de clínquer B com ---% de gesso.

CONFIDENCIAL

Figura C.19 – Distribuição granulométrica da mistura de clínquer B com ---% de gesso.

CONFIDENCIAL

Figura C.20 – Distribuição granulométrica da mistura de clínquer B com ---% de gesso.

CONFIDENCIAL

Figura C.21 – Distribuição granulométrica da mistura de clínquer B com ---% de gesso.

**D. CLINQUERES COM DIFERENTES PERCENTAGENS DE C3A E
MISTURAS COM 10% DE GESSO**

Tabela D.1 – Caracterização mineralógica dos clínqueres A, B, C, D, E, F e G e respectivas misturas com 10% de gesso, via DRX.

CONFIDENCIAL

CONFIDENCIAL

Figura D.1 – Representação das fases mineralógicas do clínquer A.

CONFIDENCIAL

Figura D.2 – Representação das fases mineralógicas da mistura da clínquer A com ---% de gesso.

CONFIDENCIAL

Figura D.3 – Representação das fases mineralógicas do clínquer B.

CONFIDENCIAL

Figura D.4 – Representação das fases mineralógicas do clínquer com ---% de gesso.

CONFIDENCIAL

Figura D.5 – Representação das fases mineralógicas da mistura da clínquer C

CONFIDENCIAL

Figura D.6 – Representação das fases mineralógicas da mistura da clínquer C com ---% de gesso.

CONFIDENCIAL

Figura D.7 – Representação das fases mineralógicas do clínquer D.

CONFIDENCIAL

Figura D.8 – Representação das fases mineralógicas da mistura da clínquer D com ---% de gesso.

CONFIDENCIAL

Figura D.9 – Representação das fases mineralógicas do clínquer E.

CONFIDENCIAL

Figura D.10 – Representação das fases mineralógicas da mistura da clínquer E com ---% de gesso.

CONFIDENCIAL

Figura D.11 – Representação das fases mineralógicas do clínquer F.

CONFIDENCIAL

Figura D.12 – Representação das fases mineralógicas da mistura da clínquer F com ---% de gesso.

CONFIDENCIAL

Figura D.13 – Representação das fases mineralógicas do clínquer G.

CONFIDENCIAL

Figura D.14 – Representação das fases mineralógicas da mistura da clínquer G com ---% de gesso.

E. CIMENTOS DO TIPO I E RESPETIVAS MISTURAS COM FILLER

Tabela E.1 – Análise ao teor em óxidos da amostra de *filler* via fluorescência raio-x (FRX).

CONFIDENCIAL

Tabela E.2 – Perda ao fogo a 950°C do CEM I 52,5 R (A) e respetivas misturas com filler.

CONFIDENCIAL

Tabela E.3 – Concentrações de Cr(VI) solúvel determinadas segundo o método EN 196-10 aplicado ao cimento CEM I 52,5 R (A).

CONFIDENCIAL

Tabela E.4 – Concentrações de Cr(VI) solúvel no CEM I 52,5 R (B).

CONFIDENCIAL

Tabela E.5 – Concentrações de Cr(VI) solúvel no CEM I 42,5 R.

CONFIDENCIAL

Tabela F 6 – Análise ERX de elementos minoritários no CEM I 52,5 R (A) e respectivas misturas

CONFIDENCIAL

Tabela E.7 – Análise FRX de elementos minoritários no CEM I 52,5 R (B) e respectivas misturas.

CONFIDENCIAL

Tabela E.8 – Análise FRX de elementos minoritários no CEM I 42,5 R e respectivas misturas.

CONFIDENCIAL

F. DETERMINAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE CRÓMIO TOTAL EM COMBUSTÍVEIS DERIVADOS DE RESÍDUOS

Tabela F.1 – Concentração Cr total em CDR via FRX e IPC.

CONFIDENCIAL